

SÉRIE A, n° 618.

N° D'ORDRE :
1354.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M.-A. FAUCON,

Chef de Travaux à l'École Supérieure de Pharmacie
de l'Université de Montpellier.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES MÉLANGES D'EAU ET D'ACIDES
GRAS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 décembre 1909, devant la Commission d'Examen.

MM. E. BOUTY,	<i>Président.</i>
H. LE CHATELIER,	{ <i>Examineurs.</i>
R. LESPIEAU,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1909

ÉRIE A, N° 618.

N° D'ORDRE :

1354.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

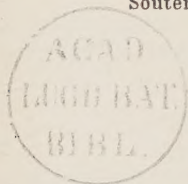
M.-A. FAUCON,

Chef de Travaux à l'École Supérieure de Pharmacie
de l'Université de Montpellier.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES MÉLANGES D'EAU ET D'ACIDES
GRAS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 décembre 1909, devant la Commission d'Examen.



MM. E. BOUTY,

Président.

H. LE CHATELIER,

R. LESPIEAU,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1909

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur ..	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	Ch. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
Professeurs	JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Professeurs adjoints ...	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	G. PRUVOT.....	Anatomie comparée.
Secrétaire	A. GUILLET.	

A

M. LE PROFESSEUR H. LE CHATELIER,

MEMBRE DE L'INSTITUT,
OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR,

Hommage de respectueuse gratitude.

A

M. LE PROFESSEUR G. MASSOL,

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER.

Hommage de respectueuse et vive
reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LES

MÉLANGES D'EAU ET D'ACIDES GRAS.

INTRODUCTION.

Les recherches exposées dans le présent travail portent sur quelques propriétés physico-chimiques des mélanges en toute proportion d'eau et d'acides gras.

Je me suis proposé d'observer si les premiers termes des acides gras monoacides, à fonction simple, étaient capables de fixer les éléments de l'eau pour former un *hydrate de constitution*. 1^{mol} d'acide se combinant avec 1^{mol} d'eau devait, pour cela, donner naissance à une troisième molécule différente des deux premières, et possédant des constantes physiques, des propriétés chimiques tout à fait personnelles.

Je fus ensuite conduit à rechercher si les mêmes acides pouvaient fixer un nombre simple et petit de molécules d'eau, et donner des *hydrates définis*.

Enfin, j'ai étudié la variation de quelques propriétés physiques de ces mélanges, lorsque la concentration réciproque des constituants varie en toute proportion. La

présence de valeurs maxima ou minima, dans de telles variations, permet, d'après quelques savants, d'admettre la formation de combinaisons moléculaires liquides entre les composants d'un mélange binaire.

Au point de vue des doctrines chimiques, le monohydrate d'acide gras offre une importance toute particulière. Sa conception concilie d'une façon très heureuse les différentes propriétés physiques et chimiques, et de nombreux auteurs admettent couramment son existence.

On conçoit, dès lors, l'importance des recherches faites sur ce sujet, tant au point de vue chimique que physique. Dans l'historique suivant, je rappellerai les principales considérations se rattachant à ces deux ordres d'idées.

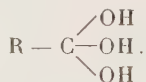
HISTORIQUE CRITIQUE.

I. — *Considérations chimiques.*

Les acides organiques monoacides, à fonction simple, ont pour formule générale

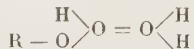


R étant un radical hydrocarboné. Ces acides, se combinant à 1^{mol} d'eau, donneront un composé dont la constitution peut être représentée par le schéma (1)



En 1872, Grimaux (2) admit l'existence de pareilles

(1) Dans une Note récente (*Comptes rendus*, juin 1908), M. D. Tsakalotos préfère représenter cette combinaison moléculaire par le schéma



où l'oxygène devient tétravalent.

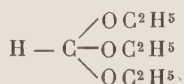
(2) E. GRIMAU, *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. XVI, 1872, p. 535

glycérines ayant trois oxhydriles fixés sur le même atome de carbone, et leur donna le nom de *carbérines*.

Les carbérines seraient, à vrai dire, peu stables. On ne connaîtrait que celles correspondant aux premiers termes des acides gras à fonction simple; la chaleur les anhydrierait facilement en régénérant l'acide.

Les principales considérations chimiques sur lesquelles s'était appuyé Grimaux pour concevoir la constitution des carbérines étaient les suivantes :

1° L'existence de l'acide acéto-butyrique découvert par Nœllner, et des sels correspondants (Nicklès) ⁽¹⁾; de l'acide acéto-propionique de How ⁽²⁾; des acétates acides alcalins étudiés par Melsens ⁽³⁾; des éthers de Kay



et de Geuther



2° D'autre part, Cahours ⁽⁴⁾, après Dumas, avait montré que la densité de vapeur de l'acide acétique est anormale aux environs du point d'ébullition. Bineau ⁽⁵⁾ avait retrouvé la même anomalie pour l'acide formique.

Les vues de Grimaux étaient originales. Elles tendaient à restreindre le nombre des combinaisons dites *moléculaires* en assignant, au monohydrate d'acide gras, une constitution chimique définie. Elles généralisaient aussi le mécanisme de l'oxydation des alcools primaires, et permettaient de montrer les étroites relations unissant l'alcool primaire, l'hydrate d'aldéhyde, l'aldéhyde, l'hydrate

(1) NICKLÈS, *J. de Ph.*, 3^e série, t. XXXIII, 1858, p. 351.

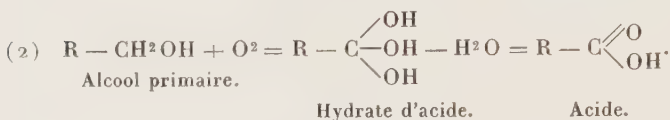
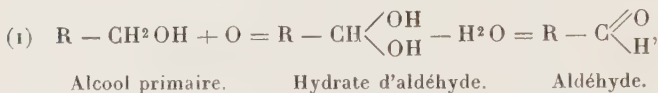
(2) HOW, *J. of chem. Soc.*, t. V, p. 1.

(3) MELSENS, *Comptes rendus*, t. XIX, p. 611.

(4) CAHOIRS, *Comptes rendus*, t. XX, 1844, p. 51.

(5) BINEAU, *Ann. de Phys. et de Chim.*, 3^e série, t. XVIII, 1846, p. 229.

d'acide et l'acide ayant une même condensation en carbone :



Indépendamment de ces considérations, il est à remarquer que toutes les propriétés des premiers termes de la série des acides gras, où intervient le poids moléculaire, accusent, pour ce dernier, des valeurs toujours supérieures à celle que l'on obtient en rapportant le volume de la molécule gazeuse à 22^l, 32. Aussi, plusieurs auteurs ont-ils admis, notamment pour l'acide acétique, l'existence du composé $\text{CH}^3 - \text{C}(\text{OH})^3$, de l'acide orthoacétique, comme le nomment tout récemment MM. Pissarjewky et E. Karp (').

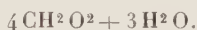
II. — *Considérations physiques.*

Je ne rappellerai ici que les propriétés physiques intéressant les mélanges en toute proportion d'eau et d'acides gras : 1° propriétés dépendant de la tension de vapeur, α , températures d'ébullition ; b , concentration en présence de déshydratants ; 2° chaleurs spécifiques ; 3° densité et contraction ; 4° indices de réfraction ; 5° conductibilité électrique ; 6° viscosité.

L'historique des différentes propriétés que j'ai étudiées sera développé, par la suite, en tête des divers Chapitres.

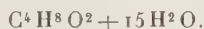
(') PISSARJEWSKY et E. KARP, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. LXIII, 1908, p. 257.

1° **Propriétés dépendant de la tension de vapeur.** —
a. Températures d'ébullition. — D'après Roscoé ⁽¹⁾, quand on fait bouillir, sous la pression de 760^{mm}, un mélange très riche en acide formique, celui-ci passe d'abord à la distillation, et la température se fixe à 107°,1. Il distille alors un liquide renfermant 77,5 d'acide pour 22,5 d'eau. Si l'on part d'un acide étendu, on recueille d'abord de l'eau presque pure; la température s'élève progressivement à 107°,1 et l'on obtient le même mélange à 77,5 pour 100 d'acide, correspondant à la formule



Il est à remarquer que le point constant d'ébullition 107°,1 est plus élevé que les points d'ébullition 100° et 100°,5 de l'eau et de l'acide pris séparément; la courbe des points d'ébullition présente donc un *maximum*.

D'après Konowaloff ⁽²⁾, un phénomène analogue est offert par les mélanges d'eau et d'acide *butyrique normal*. Sous la pression de 760^{mm}, le liquide qui passe à la distillation renferme 25 pour 100 d'acide et correspond à la formule



La température d'ébullition constante 99°,5 est, dans ce cas, inférieure à celle des constituants purs, 100° et 161°,3; la courbe passe donc par un *minimum*.

Les mélanges d'eau avec les acides acétique et propionique n'offrent pas de point d'ébullition constant, et la composition du liquide qui distille varie d'une manière continue.

Le Tableau suivant résume les observations précédentes :

⁽¹⁾ ROSCOÉ, *Liebig Annalen*, t. CXXV, 1863, p. 320.

⁽²⁾ KONOWALOFF, *Wied. Ann.*, t. XIV, 1881, p. 50.

	Acides.			
	for- mique.	acé- tique.	propio- nique.	buty- rique <i>n</i> .
Poids moléculaire.....	46	60	74	88
Poids d'acide pour 100.	77,5	»	»	25
Nombre de molécules pour 100.....	56	»	»	6,4
Température d'ébul- lition (H = 760 ^{mm})..	{ maximum à 107°,5	»	»	{ minimum à 99°,5

Pendant longtemps on a considéré les mélanges binaires à point d'ébullition constant comme formant des combinaisons définies, des hydrates dans le cas des solutions aqueuses. Cependant Berthelot ⁽¹⁾, Roscoé ⁽²⁾ ont montré que la composition du liquide qui distille à température constante et cette température elle-même varient avec la pression. Les recherches de Konowaloff ⁽³⁾ ont fait voir par quel mécanisme ces mélanges pouvaient émettre une vapeur de même composition que le liquide, et, par conséquent, offrir un point d'ébullition constant.

Il se peut que de tels mélanges présentent une composition moléculaire simple, mais, à elle seule, cette considération ne suffit pas pour établir l'évidence de combinaisons définies ⁽⁴⁾.

b. Concentration en présence de déshydratants. — En abandonnant pendant plusieurs semaines en présence d'acide sulfurique une solution d'acide formique à 42,5 pour 100 d'eau, Lorin ⁽⁵⁾ obtint un liquide ne contenant

⁽¹⁾ BERTHELOT, *Ann. de Phys. et de Chim.*, 4^e série, t. I, 1864, p. 386.

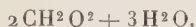
⁽²⁾ ROSCOÉ, *loc. cit.*

⁽³⁾ KONOWALLOFF, *loc. cit.*

⁽⁴⁾ Voir en particulier : H. LE CHATELIER, *Recherches sur les équilibres chimiques*, Dunod, 1888, p. 103.

⁽⁵⁾ LORIN, *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. V, 1886, p. 11.

plus que 37 pour 100 d'eau, qui correspond d'après lui à l'hydrate



2° **Chaleurs spécifiques.** — D'après les recherches de M. Berthelot ⁽¹⁾, de Thomsen, de Marignac, sur les chaleurs spécifiques des solutions aqueuses de substances organiques, ces dissolutions possèdent généralement une chaleur spécifique supérieure à celle qu'on calculerait par la règle des mélanges.

Lüdeking ⁽²⁾ s'est appuyé sur cette propriété pour décrire les hydrates suivants des acides gras; ceux-ci correspondent à des maxima dans la courbe qui représente la variation de la chaleur spécifique en fonction de la concentration :

a. Hydrates d'acide formique



b. Hydrates d'acide acétique



c. Hydrates d'acide propionique



d. Hydrates d'acide butyrique n



3° **Densité et contraction.** — *a. Densité.* — Les mesures classiques d'Oudemans ⁽³⁾ sur la densité des mélanges d'eau et d'acide acétique à 18° C. accusent un maximum de densité pour les solutions renfermant 79 pour 100

⁽¹⁾ M. BERTHELOT, *Méc. chimique*, t. I, p. 498.

⁽²⁾ LÜDEKING, *Wied. Ann.*, t. XXVII, 1886, p. 80.

⁽³⁾ OUDEMANS, *Sur la densité des mélanges d'eau et d'acide acétique*. Bonn, 1886.

d'acide. Pour certains auteurs, ce maximum correspond à un hydrate d'acide acétique en dissolution.

Lüdeking ⁽¹⁾, Richardson et Allaire ⁽²⁾, Drücker ⁽³⁾, C. Charpy ⁽⁴⁾ ont mesuré les densités des solutions aqueuses d'acides gras. Les courbes obtenues, à l'exception de celle qui se rapporte à l'acide formique, présentent toutes un maximum de densité. Ce maximum, qui se déplace avec la température, se rapproche d'autant plus de la densité des acides purs que le poids moléculaire est plus faible.

Le Tableau suivant résume les observations récentes de M. K. Drücker faites à 25° C. et portant sur toute la série des mélanges que j'ai étudiés. En comparant les résultats obtenus par M. C. Charpy à 18° avec ceux obtenus par M. K. Drücker à 25°, on remarque que le maximum de densité, lorsque la température s'élève, se déplace vers les mélanges plus riches en eau :

	Acides			
	for- mique.	acé- tique.	propio- nique.	buty- rique <i>n.</i>
Poids moléculaire.....	46	60	74	88
Poids d'acide pour 100. »	»	71	50	25
Nombre de molécules pour 100.....	»	42	20	6,4
Densité maximum à 25°	»	1,070	1,026	1,004

L'existence d'un maximum dans les courbes de densité a fait conclure à la présence d'un hydrate défini. Cette opinion, réfutée d'ailleurs par Oudemans, est peu vraisemblable. Il faudrait admettre l'existence d'un hydrate d'autant plus riche en eau que le poids moléculaire de l'acide serait plus élevé; pour un même acide, la teneur en

(1) LÜDEKING, *Wied. Ann.* t. XXVII, 1886, p. 77.

(2) RICHARDSON et ALLAIRE, *Am. chem. J.*, t. XIX, 1897, p. 149.

(3) K. DRÜCKER, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. LII, 1905, p. 641.

(4) C. CHARPY, *Recherches sur les solutions aqueuses*, p. 47.

eau de l'hydrate augmenterait avec l'élévation de température.

D'après M. Charpy, le maximum résulterait de ce fait très général qu'une contraction accompagne toujours la dissolution. A l'exception de quelques sels ammoniacaux dont la dissolution dans l'eau est accompagnée d'une dilatation, le volume d'une dissolution aqueuse est toujours inférieur à la somme des volumes de l'eau et du corps dissous. Si la densité de ce dernier est voisine de celle de l'eau, la courbe des densités passera par un maximum.

Les recherches de M. C. Charpy montrent que les contractions, toutes choses égales d'ailleurs, sont proportionnelles aux poids moléculaires. Par suite, le maximum correspondra à un mélange d'autant plus riche en acide que le poids moléculaire de celui-ci sera faible. Si les solutions aqueuses d'acide formique ne présentent pas de maximum de densité, c'est que la densité de l'acide gras diffère trop de celle de l'eau.

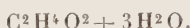
b. Contraction. — La contraction des mélanges d'eau et d'acides gras a été étudiée avec beaucoup de soin par M. C. Charpy ⁽¹⁾. Les recherches de cet auteur présentent quelques considérations intéressantes sur l'état moléculaire de l'acide acétique en solution concentrée.

Si l'on exprime la concentration par le rapport du nombre de molécules de l'acide dissous au nombre total de molécules de la dissolution, les courbes se rangent dans l'ordre des poids moléculaires pour les mélanges riches en eau. Dans le cas des mélanges riches en acide, les courbes des acides acétique et butyrique se différencient, et ces acides semblent se comporter, en solutions concentrées, comme si leur poids moléculaire avait une valeur plus élevée que celle fixée par les considérations chimiques.

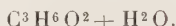
(1) C. CHARPY, *loc. cit.*, p. 38-39.

4° **Indices de réfraction.** — Les nombreuses mesures faites dans le cas des solutions aqueuses d'acides gras portent surtout sur les mélanges d'eau et d'acide acétique qui ont été étudiés par H. Deville ⁽¹⁾, Landolt ⁽²⁾, Hœck et Oudemans ⁽³⁾, Damien ⁽⁴⁾, Le Blanc ⁽⁵⁾, Buckremmer ⁽⁶⁾ et Hallwachs ⁽⁷⁾.

Les recherches de H. Deville l'ont conduit à décrire l'hydrate d'*acide acétique*



Landolt a décrit l'hydrate d'*acide propionique*



Les recherches de Landolt ont porté sur les mélanges d'eau avec les *acides formique, acétique, propionique* et *butyrique*. Elles ont été complétées par les déterminations de M. Verschaffelt ⁽⁸⁾.

L'ensemble de leurs observations établit qu'il existe un maximum d'indice pour les solutions d'acide acétique, propionique et butyrique. L'acide formique n'en présente pas. Contrairement aux faits observés dans l'étude des densités, ce maximum, pour une même température, correspond à un mélange d'autant plus riche en acide que le poids moléculaire est plus élevé; c'est ce que montre le Tableau suivant, où sont condensées les observations de Landolt et de Verschaffelt.

(¹) H. DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. V, 1842, p. 129.

(²) LANDOLT, *Pogg. Annalen*, t. CXVII, 1862, p. 353.

(³) HÖCK et OUDEMANS, *Rech. de l'Obs. d'Utrecht*, 1864.

(⁴) DAMIEN, *Ann. Sc. de l'Éc. Norm. sup.*, 2^e série, t. X, 1881, p. 233.

(⁵) LE BLANC, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. IV, 1889, p. 553.

(⁶) BUCKREMER, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. VI, 1890, p. 172.

(⁷) HALLWACHS, *Wied. Ann.*, t. XLVII, 1892, p. 380.

(⁸) VERSCHAFFELT, *Bull. Ac. Sc. de Bruxelles*, 3^e série, t. XXVII, 1894, p. 69.

	Acides			
	for- mique.	acé- tique.	propio- nique.	buty- rique <i>n.</i>
Poids moléculaire.....	46	60	74	88
Poids d'acide pour 100. »	»	87	89,5	96
Nombre de molécules pour 100.....	»	68	67	83
Indice maximum.....	»	1,3765	1,3873	1,3990

Il semble donc que la cause de la variation des densités diffère de celle qui provoque la variation des indices.

5° **Conductibilité électrique.** — Les études de Otten ⁽¹⁾ sur les mélanges en toute proportion d'eau et d'*acides formique, acétique et butyrique* ont montré, pour ces trois acides, l'existence d'un maximum de conductibilité. Ce maximum correspond à des concentrations d'autant plus riches en acide que le poids moléculaire de ce dernier est plus faible, et se déplace quand la température varie. Les mesures plus récentes de W.-D. Whetham ⁽²⁾, faites sur les mélanges d'eau avec les acides formique et acétique, ont confirmé celles de Otten.

D'après F. Kohlrausch, les composés définis sont caractérisés par un minimum dans la courbe des conductibilités électriques, et les recherches précédentes ne permettent pas de conclure à la formation d'hydrates définis. L'existence des maxima observés pourra être prévue si l'on considère, d'une part, que l'eau pure, très peu conductrice, le devient de plus en plus par l'addition de quantités successives d'acide; d'autre part, que les acides gras purs sont mauvais conducteurs et, par addition d'eau, offrent une conductibilité croissante. La courbe représentant la con-

⁽¹⁾ OTTEN, *Conductibilité électrique des acides gras*. Dissertation. Munich, 1887.

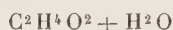
⁽²⁾ W.-D. WHETHAM, *Phil. Mag.*, 5^e série, t. XLIV, 1897, p. 1 à 9.

ductibilité des mélanges passera donc par un maximum ⁽¹⁾.

Les mesures de Whetham sont résumées dans le Tableau suivant :

	Acides	
	formique.	acétique.
Poids moléculaire . . .	46	60
Poids d'acide pour 100.	31	19
Nombre de molécules.	15	7
Cond. électr. maxima.	$10,1 \times 10^{-12}$	17×10^{-13}

6° **Fluidité, Viscosité.** — Les recherches de K. Noack ⁽²⁾, sur la *fluidité* des mélanges d'*acide acétique* et d'eau en fonction de la température et de la concentration, lui ont montré un minimum de fluidité correspondant à 77 pour 100 d'acide. Aux températures inférieures à 30°, le minimum se déplace vers les faibles concentrations. D'après cet auteur, le monohydrate



serait ainsi décelé.

Récemment, M. D. Tsakalotos ⁽³⁾ a publié une étude comparative de la *viscosité* des mélanges d'eau avec les acides *formique, acétique, propionique et butyrique n*.

Les nombres obtenus pour l'acide formique présentent une valeur peu inférieure à celle que l'on calculerait d'après la règle des mélanges, tandis que les solutions des acides acétique, propionique et butyrique *n* possèdent une viscosité supérieure à celle des constituants purs. Cette

⁽¹⁾ Dans le cas de l'acide formique, dont la constante diélectrique est très élevée, certains auteurs ont pensé, avec Hartwig (*Wied. Ann.*, t. XLVIII, 1893, p. 33), que l'acide pur possédait une certaine conductibilité appréciable. Mais il ressort des travaux de Saposchnikoff (*J. Soc. phys. chim. russe*, t. XXV, 1893, p. 626) et de Novak (*Phil-Mag.*, 5^e série, t. XLIV, 1897, p. 9), qu'en purifiant et déshydratant complètement l'acide gras, sa conductibilité devient sensiblement nulle.

⁽²⁾ K. NOACK, *Wied. Ann.*, t. XXVIII, 1886, p. 666.

⁽³⁾ D. TSAKALOTOS, *Comptes rendus*, t. CXLVI, 1^{er} juin 1908.

viscosité passe par un maximum dont la valeur en $\frac{\text{dynes}}{\text{cm}^2}$ est donnée dans le Tableau suivant :

	Acides			
	for- mique.	acé- tique.	propio- nique.	buty- rique n.
Poids moléculaire	46	60	74	88
Poids d'acide pour 100. »	»	78	81	70
Nombre de molécules pour 100.....	»	51	50	32,5
Viscosité maximum à 20°.....	»	0,0271	0,0299	0,0358

M. Tsakalotos est d'avis, qu'à l'état liquide, *il n'existe pas de combinaison entre l'acide formique et l'eau, tandis que les autres acides forment une combinaison moléculaire* correspondant au monohydrate.

Toutes ces recherches montrent l'importance qu'ont attachée les différents auteurs à l'existence des hydrates d'acides organiques. Elles aboutissent à des résultats contradictoires. Tandis que certains travaux récents concluent nettement à l'existence de combinaisons moléculaires, d'autres montrent la grande réserve que l'on doit observer avant d'admettre la formation de composés définis, soit à l'état solide, soit en dissolution.

Dans les recherches qui font l'objet de ce travail, je me suis proposé d'étudier le solide qui se sépare par refroidissement des mélanges en toute proportion d'eau et des quatre premiers termes de la série des acides gras. Mes déterminations ont porté sur la congélation des mélanges, sur l'étude du réchauffement, sur l'examen microscopique des solides formés.

J'ai étudié, d'autre part, la miscibilité des acides butyriques avec l'eau, et la tension de vapeur à basse température des mélanges d'eau et d'acide butyrique normal.

Ces recherches m'ont amené à mesurer les quantités de chaleur mises en jeu dans la dissolution des acides en solution concentrée. J'ai pu, par là, appliquer aux mélanges étudiés les lois de la Thermodynamique, et déterminer la grandeur moléculaire de l'acide acétique en solution saturée.

Mais, avant de commencer l'exposé de mes recherches, qu'il me soit permis de remercier M. H. Le Chatelier; je ne saurais trop me souvenir que c'est grâce à sa haute et bienveillante direction que j'ai pu les mener à bien. Mes remerciements vont également à M. G. Massol, Directeur de l'École Supérieure de Pharmacie de Montpellier, qui n'a cessé de me prodiguer ses judicieux conseils, et de mettre à ma disposition les ressources de son laboratoire.

PREMIÈRE PARTIE.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES.

CHAPITRE I.

Les solutions.

I. *Purification des acides et température de fusion.*

— Les acides étudiés ont été purifiés par cristallisations successives. Je me suis proposé de les déshydrater complètement, afin d'en déterminer le point de fusion, sur lequel les différents auteurs sont loin d'être d'accord. Les opérations furent relativement faciles pour les acides formique et acétique, qui sont solides aux températures supérieures à 0°. Elles furent plus délicates pour les acides propionique et butyrique *n* se solidifiant respectivement dans les environs de -20° et de -3° C.

Cependant c'est, à mon avis, la seule façon d'obtenir un produit pur et déshydraté, car la distillation fractionnée ne permet pas de séparer les dernières traces d'eau.

Certains auteurs ont déshydraté ces acides en les plaçant dans un excitateur en présence d'acide sulfurique concentré, ou d'anhydride phosphorique. Je pense que ce procédé est moins parfait que le système des cristallisations répétées.

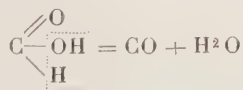
Le phénomène est particulièrement net si l'on emploie l'anhydride phosphorique comme agent desséchant.

W. Saposchnikoff⁽¹⁾ a déjà montré la difficulté d'enlever les dernières traces d'eau à l'acide formique. D'après cet auteur, un acide formique renfermant $\frac{2}{1000}$ d'eau ne les cède pas à l'acide métaphosphorique.

Afin d'observer l'action que peut avoir un déshydratant énergique sur les acides que je me proposais d'étudier, j'ai laissé les divers acides gras pendant plusieurs mois, sous une cloche lutée, en présence d'anhydride phosphorique. Les observations ont été faites à la température du laboratoire vers 15°.

L'acide formique dont je me suis servi bouillait à 102°, 2 sous la pression de 756^{mm}, 7. L'anhydride, en sa présence, ne tarda pas à se boursoufler par suite du dégagement de bulles gazeuses. L'acide formique fut absorbé et décomposé par l'agent déshydratant. Celui-ci s'empara, non seulement de la vapeur d'eau issue de l'acide gras, mais encore de son eau de constitution.

Il se dégagea de l'oxyde de carbone, la décomposition ayant lieu suivant le schéma



(1) W. SAPOSCHNIKOFF, *J. Soc. phys. chim. russe*, t. XXV, 2, 1893, p. 626.

L'acide formique employé cristallisait à $+5^{\circ}$; abandonné pendant plusieurs mois en présence de P^2O^5 , son point de solidification se releva à $+5^{\circ},72$. Finalement, l'acide gras fut absorbé par l'anhydride phosphorique, et celui-ci devint pâteux, sans coloration. Ainsi donc, par volatilisation, l'acide formique ne cède pas ses dernières traces d'eau aux déshydratants les plus énergiques.

Par cristallisations successives, en évitant le contact de l'air humide, j'ai obtenu un acide formique dont le point de congélation s'est relevé graduellement de $5^{\circ},60$ à $+8^{\circ},51$, température la plus élevée que j'ai pu atteindre.

L'*acide acétique* ne cède pas ses dernières traces d'eau à l'anhydride phosphorique. La déshydratation a lieu tant que l'acide gras renferme 4 à 5 pour 100 d'eau; l'absorption de l'acide se produit rapidement pour une teneur plus faible. Dans ce cas, on observe alors que l'anhydride se colore en rouge brun; la coloration gagne toute la masse à mesure que l'acide acétique est absorbé. Finalement on obtient une poudre rouge rubis, mélangée d'un grand excès d'anhydride phosphorique.

Le produit coloré est incomplètement soluble dans l'eau, qui devient légèrement jaune orangé. Il est soluble dans l'alcool, avec une coloration rouge sang très intense, et l'eau le précipite de sa solution alcoolique. Je n'ai pas poussé plus loin l'étude de ce corps.

Par cristallisations répétées, j'ai obtenu un acide acétique cristallisant à $+16^{\circ},68$, chiffre intermédiaire entre ceux obtenus par Raoult ($16^{\circ},70$) et par de Coppet ($16^{\circ},675$) au moyen de la même méthode.

L'*acide propionique* du commerce, dont je me suis servi, bouillait à $139^{\circ},5$ sous la pression de $758^{mm},5$, et se congelait à $-23^{\circ},2$. Par une série de cristallisations faites en décantant la partie restée liquide, j'obtins un acide se solidifiant finalement à $-19^{\circ},3$; c'est le point de fusion le plus élevé que j'ai observé. Dans deux autres

séries d'expériences, j'obtins respectivement comme point de solidification de l'acide propionique $-19^{\circ},45$ et $-19^{\circ},8$.

Si l'on abandonne cet acide en présence de P^2O^5 on observe, ainsi que pour l'acide acétique, une décomposition de la vapeur au contact du déshydratant. Il y a formation d'un produit rouge foncé, ayant des propriétés analogues à celles observées dans le cas de l'acide acétique.

La purification de l'*acide butyrique n* présente des remarques semblables à celles faites à propos des deux acides précédents. Les points de fusion obtenus dans deux séries de purification furent $-3^{\circ},17$ et $-3^{\circ},12$.

Quant à l'*acide isobutyrique*, je n'ai pu le faire cristalliser qu'au-dessous de -80° . L'acide employé fut purifié par distillation fractionnée.

Après purification, les divers acides furent conservés dans des ampoules scellées.

Ainsi donc, la méthode des cristallisations successives, lorsqu'elle est pratiquée, est de beaucoup préférable pour obtenir un corps pur, sauf dans le cas où l'impureté, isomorphe avec les acides employés, peut donner naissance à une solution solide.

Le Tableau suivant donne les points de fusion des acides gras que j'ai employés :

	T.
Acide formique.....	$+8,51^{\circ}$
Acide acétique.....	$+16,68$
Acide propionique.....	$-19,30$
Acide butyrique <i>n</i>	$-3,12$
Acide butyrique iso.....	-80

II. *Préparation des mélanges.* — Les mélanges dont je me suis servi dans mes expériences furent préparés par synthèse, en pesant l'eau et les acides sur une balance sensible au $\frac{1}{10}$ de milligramme. Pour faciliter cette opération

je me suis servi de tubes à gaz, étirés en pipettes très effilées.

J'ai contrôlé plusieurs fois le titre des différents mélanges, au moyen de la solution décime de potasse, en employant comme réactif indicateur la phtaléine du phénol.

III. *Interprétation des résultats. Diagrammes.* — L'examen de la courbe représentant la variation d'une propriété physique en fonction de la concentration facilite beaucoup l'étude des mélanges binaires, mais l'interprétation de cette courbe est délicate lorsque le milieu reste homogène, liquide par exemple, comme dans le cas des mélanges que j'ai étudiés. Aussi certains savants ont considéré les solutions aqueuses comme étant constituées par une série d'hydrates toujours fort nombreux, et qui prennent naissance, se décomposent ou se dissocient en partie suivant la teneur en eau de la solution, et suivant la température.

Pour d'autres chimistes, les hydrates en dissolution ne sont pas plus nombreux que ceux que l'on peut isoler à l'état solide. On observera une grande réserve dans l'interprétation des points anguleux que présente la courbe des variations d'une propriété physique, en fonction de la concentration. Les écarts d'expériences, le mode employé pour exprimer les ordonnées et les abscisses, peuvent déterminer des changements dans l'allure de la courbe, sans qu'il se produise cependant une combinaison entre les constituants.

Les courbes tracées avec le résultat de mes mesures ont, comme ordonnées, les observations directes.

Les concentrations sont portées en abscisses, et donnent le nombre de grammes d'acide contenu dans 100^g de mélange. Avec ce mode de représentation aucun des deux constituants purs n'a de rôle prépondérant. J'ai également représenté mes résultats en exprimant la concentra-

tion par le nombre de molécules renfermé dans 100^{mol} de mélange. De nombreux travaux ont montré l'avantage que l'on peut retirer de ce mode d'expression dans l'étude des solutions concentrées.

Certains auteurs ont exprimé la concentration par le poids de substance renfermé dans un volume constant de mélange. Ce mode de représentation offre des avantages dans le cas où l'on veut comparer diverses propriétés dépendant de la pression osmotique. Les mesures de volume sont alors très importantes.

Quelle que soit d'ailleurs la façon d'exprimer la valeur des ordonnées et celle des abscisses, l'existence de combinaisons entre deux corps miscibles en toute proportion n'aura quelque chance d'être établie que par une concordance suffisante entre les diverses propriétés physiques indépendantes les unes des autres.

CHAPITRE II.

Étude de la congélation.

L'étude de la congélation des mélanges en toute proportion d'eau et d'acides gras est un moyen très commode pour rechercher les hydrates qui peuvent exister à l'état solide.

De nombreux travaux portant sur les mélanges binaires de composés les plus divers ont montré la fidélité de la méthode (1).

Le diagramme de fusibilité ainsi obtenu présente autant de courbes se coupant à angle vif que de composés chi-

(1) Voir notamment B. ROOZEBROEK, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. IV, 1889, p. 31. — H. LE CHATELIER, *Comptes rendus*, t. CXXIV, 1897, p. 1091. — W. SAPOSCHNIKOFF, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XLIX, 1904, p. 688. — R. KREMAN, *Mon. f. Chem.*, t. XXV, 1904, p. 1215. — J.-C. PHILIP, *Journ. chem. Soc.*, t. LXXXIII, 1903, p. 821.

miques définis peuvent se séparer à l'état solide par refroidissement.

Les solutions concentrées d'acide acétique sont les seules solutions d'acides gras étudiées à différents points de vue par quelques auteurs.

D'après Rüdorff ⁽¹⁾, l'observation de la température de congélation permet de doser l'eau contenue dans un acide cristallisable du commerce. Ses mesures portèrent sur des mélanges renfermant moins de 25 pour 100 d'eau.

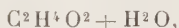
Grimaux ⁽²⁾ reprit, en 1873, les mesures de Rüdorff. Il chercha quelle était la plus basse température de solidification que l'on pouvait atteindre en refroidissant des mélanges en toute proportion d'eau et d'acide acétique, et observa que le mélange renfermant 37 à 38 pour 100 d'eau se congelait à -24° . La composition de cette solution correspond à peu près à l'hydrate



Il conclut de ses recherches que la température minimum atteinte décelait l'hydrate à 2^{mol} d'eau et lui assigna la constitution



Grimaux remarqua, en outre, un point singulier pour les mélanges renfermant 23 pour 100 d'eau, composition voisine de celle qui correspond à l'hydrate



mais il n'insista pas sur ce léger changement dans le tracé de la courbe, l'écart trouvé étant dans les limites des erreurs d'observation.

En 1893, Piking ⁽³⁾ s'est proposé de vérifier les

⁽¹⁾ RÜDORFF, *Pogg. Ann.*, t. CXL, 1870, p. 415.

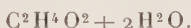
⁽²⁾ E. GRIMAU, *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. XIX, 1873, p. 393.

⁽³⁾ PIKING, *J. of chem. Soc.*, t. LXIII, 1893, p. 1002-1009.

théories de Van't Hoff dans le cas des solutions concentrées. Parmi les solvants qu'il étudia se trouvent l'eau et l'acide acétique. D'après ce savant, les abaisséments moléculaires du point de congélation produits par l'addition d'acide acétique à l'eau ont une valeur normale. Les abaisséments moléculaires produits par l'addition d'eau à l'acide acétique présentent des valeurs trop fortes.

Cette remarque peut être rapprochée des recherches de Raoult ⁽¹⁾ sur la cryoscopie de SO^4H^2 en milieu acétique, et de celles de Giran ⁽²⁾ sur la cryoscopie des acides phosphoriques en milieu acétique.

Flavitzky ⁽³⁾, ayant observé que la plupart des acétates cristallisent avec 2^{mol} d'eau, reprit le travail de Grimaux, et chercha à mettre en évidence l'hydrate



Il employa une méthode particulière qui consiste à mélanger de la glace et de l'acide acétique cristallisable. On détermine la composition du liquide résultant de la fusion, et on note la température. Or, quelle que soit la proportion des corps solides mis en présence, Flavitzky obtient constamment à -27° un liquide renfermant 64 pour 100 d'acide, composition bien voisine du dihydrate.

Par la suite, cet auteur a vu dans cette température un point d'eutexie, et dans cette composition constante un mélange eutectique et non un hydrate défini.

Max Roloff ⁽⁴⁾, en 1895, étudia les mélanges d'eau et d'acide acétique à l'aide d'une nouvelle méthode cryoscopique, mais n'apporta aucun fait particulier sur la question des hydrates de cet acide.

(¹) RAOULT, *Cryoscopie*, Collection Scientia, p. 97.

(²) GIRAN, *Comptes rendus*, t. CXLVI, 29 juin 1908.

(³) FLAVITZKY, *J. Soc. physico-chimique russe*, t. XXVIII, 1896, p. 424.

(⁴) MAX ROLOFF, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XVIII, 1895, p. 582.

D'après Paterno et Montemartini ⁽¹⁾, la température la plus basse atteinte dans la congélation des mélanges d'eau et d'acide acétique est le point minimum d'une courbe unique représentant la variation du point de congélation des divers mélanges.

M. de Coppet ⁽²⁾, dans un Mémoire paru en 1898, établit que les points de congélation ainsi déterminés appartenaient en réalité à deux courbes : l'une représentant la congélation des solutions d'eau dans l'acide acétique, l'autre représentant la congélation des solutions d'acide acétique dans l'eau.

Ces deux courbes se coupent à angle vif, à un point cryohydratique, et peuvent se prolonger au delà de leur point d'intersection jusqu'à une certaine limite qu'il est, pour le moment, impossible de déterminer.

Récemment, tandis que mes recherches sur la congélation des mélanges d'eau et d'acide gras étaient commencées, M. R. Kremann ⁽³⁾ a publié un travail sur les équilibres binaires des solutions d'acide formique et d'eau, et d'acide acétique et d'eau. Cet auteur conclut que les acides étudiés n'ont pas de tendance à former des hydrates.

Mes mesures concernent les mélanges d'eau et des quatre premiers termes des acides gras, y compris l'acide isobutyrique qui est le premier terme de la série des acides non miscibles en toute proportion à l'eau. En étendant ainsi l'étude de la congélation à plusieurs termes d'une même série homologue, on met en relief les conditions d'équilibre de corps à constitution chimique très voisine et se différenciant dans le même sens d'une façon progressive.

(1) PATERNO et MONTEMARTINI, *Ac. dei Lincei*, t. III, 1894, p. 215.

(2) DE COPPET, *Ann. de Phys. et de Chim.*, 7^e série, t. XVI, 1899, p. 275.

(3) R. KREMANN, *Mon. f. Chem.*, t. XXVIII, 1907, p. 896.

Les appareils employés pour observer les températures de congélation appartiennent à la classe des *cryoscopes usuels*. Les températures à déterminer étaient trop basses, les écarts dus à la surfusion trop grands, pour avoir recours aux méthodes délicates et compliquées de la *cryoscopie de précision*.

L'éprouvette cryoscopique, permettant d'opérer sur 100^{cm³} de mélange, était enchâssée dans une deuxième enveloppe concentrique formant un moufle protecteur.

Dans l'étude des solutions dont le point de congélation était supérieur à -15° , l'éprouvette et son moufle étaient plongés dans un mélange réfrigérant convenable. Un thermomètre permettait de noter la température du réfrigérant. Au cours de mes déterminations, je pouvais soulever l'éprouvette et son enveloppe protectrice, et examiner ainsi le liquide étudié.

Pour congeler les mélanges dont le point de solidification était inférieur à -15° , l'éprouvette cryoscopique et son moufle protecteur étaient placés dans un tube de Dewar. Le mélange réfrigérant était de l'éther ordinaire dans lequel je projetais une quantité suffisante de neige carbonique pour abaisser la température du système de 3° en 3° environ. Un thermomètre à toluène me permettait de connaître la température du bain réfrigérant.

Les points de congélation compris entre 0° et -6° furent déterminés à l'aide d'un thermomètre cryoscopique gradué au $\frac{1}{50}$ de degré.

J'ai employé également, dans mes recherches, un thermomètre à mercure divisé en $\frac{1}{10}$ pour mesurer les températures à -20° , et un thermomètre à alcool divisé au $\frac{1}{10}$ pour apprécier les températures les plus basses.

Dans une étude préliminaire j'ai comparé ces divers thermomètres à un thermomètre à toluène Baudin, étaloné lui-même sur le thermomètre à hydrogène.

Les indications du thermomètre cryoscopique ont pré-

senté une différence constante de $0^{\circ},02$, ainsi que le montrent les mesures comparatives suivantes :

Indications du thermomètre à toluène B...	$+2^{\circ},12$	$+1^{\circ},45$
Indications du thermomètre à Hg au $\frac{1}{50}$ B..	$+2^{\circ},14$	$+1^{\circ},47$
0°	$-1^{\circ},56$	$-1^{\circ},98$
	$-2^{\circ},48$	$-3^{\circ},96$
	$-4^{\circ},52$	
$+0^{\circ},02$	$-1^{\circ},54$	$-1^{\circ},96$
	$-2^{\circ},46$	$-3^{\circ},94$
	$-4^{\circ},50$	
$-5^{\circ},64$	$-5^{\circ},94$	
$-5^{\circ},62$	$-5^{\circ},92$	

Le thermomètre à mercure, entre 0° et -20° , a donné des indications différant légèrement de celles du thermomètre à toluène; l'écart fut de $0^{\circ},46$ à $-20^{\circ},26$:

Indicat. du thermomètre à toluène B.	$+2^{\circ},16$	0°	-5°
Indicat. du thermomètre à Hg au $\frac{1}{10}$ F.	$+2^{\circ},15$	$+0^{\circ},10$	$-4^{\circ},88$
	$-11^{\circ},50$	-15°	$-18^{\circ},80$
	$-20^{\circ},26$		
$-11^{\circ},46$	$-14^{\circ},64$	$-17^{\circ},35$	$-19^{\circ},80$

Les écarts présentés par le thermomètre à alcool furent plus importants; les indications de ce thermomètre se sont relevées régulièrement pour atteindre une différence de $4^{\circ},70$ à $-58^{\circ},94$:

Indications du thermomètre à toluène B....	$+2^{\circ},16$	0
Indications du thermomètre à alcool S.N. à $\frac{1}{10}$.	$+2^{\circ},15$	$+0^{\circ},15$
-5°	$-11^{\circ},50$	-15°
	$-18^{\circ},8$	$-20^{\circ},26$
$-4^{\circ},90$	$-11^{\circ},35$	$-14^{\circ},65$
	$-18^{\circ},45$	$-19^{\circ},65$
$-26^{\circ},20$	$-32^{\circ},10$	$-38^{\circ},4$
	$-44^{\circ},26$	$-56^{\circ},65$
	$-58^{\circ},94$	
$-25^{\circ},10$	-30°	$-35^{\circ},6$
	$-41^{\circ},10$	$-51^{\circ},92$
	$-58^{\circ},24$	

Au début et à la fin de chaque série d'expériences, j'ai observé le zéro exact des différents thermomètres. Dans la détermination des basses températures, la variation de ce point fixe atténua le degré de précision des mesures. Les divers thermomètres employés m'ont donc permis une approximation assez différente dans la connaissance des températures. Le n^o 1 m'a permis de faire la lecture

du $\frac{1}{100}$ de degré, mais le dispositif employé a diminué une telle précision. Le n° 2 m'a fait connaître la température de congélation à $\frac{1}{5}$ de degré près. Le n° 3 ne m'a permis qu'une approximation du $\frac{1}{4}$ de degré environ.

Le cristal destiné à faire cesser la surfusion était introduit à l'aide d'un fil de platine par l'ouverture ménagée à cet effet.

Je me suis également servi parfois d'un tube à gaz effilé, retenant par capillarité le cristal amorcé.

J'ai pris les précautions d'usage dans l'emploi des *cryoscopes ordinaires*, afin d'éviter les erreurs dues à la surfusion.

J'ai fait plusieurs séries d'expériences et les nombreuses mesures concordèrent entre elles.

Les Tableaux (p. 26, 27, 28) donnent les résultats de la série la plus complète :

P représente le poids d'acide contenu dans 100^g de mélange ;

P', le poids d'eau contenu dans 100^g de mélange ;

N, le nombre de molécules d'acide contenu dans 100^{mol} de mélange ;

N', le nombre de molécules d'eau contenu dans 100^{mol} de mélange ;

T, la température de congélation.

Le diagramme (1) est construit en prenant T comme ordonnées et P pour abscisses.

Dans le diagramme (2) les concentrations sont exprimées en molécules.

L'examen des graphiques, obtenus avec les résultats inscrits dans les Tableaux, montre que les courbes représentant la congélation des divers mélanges d'eau et d'acides gras ont un aspect sensiblement différent suivant la condensation en carbone des acides.

Congélation des mélanges d'acide formique et d'eau.

P.	P'.	N.	N'.	T. °
0,00	100,00	0,00	100,00	0,00
3,92	96,08	1,57	98,43	— 1,81
8,30	91,70	3,34	96,66	— 3,11
10,00	90,00	4,01	95,99	— 4,00
20,80	79,20	9,31	90,69	— 9,30
33,00	67,00	16,16	83,84	— 15,80
40,90	59,10	21,30	78,70	— 21,50
47,22	52,78	26,00	74,00	— 25,20
51,17	48,83	29,10	70,90	— 28,20
56,10	43,90	33,34	66,66	— 34,10
60,50	39,50	37,49	62,50	— 38,20
65,80	34,80	42,00	58,00	— 48,00
72,00	28,00	50,16	49,84	— 45,00
77,00	23,00	56,71	43,29	— 35,00
85,56	14,44	69,86	30,14	— 17,80
89,10	10,90	76,18	23,82	— 10,60
92,40	7,60	82,65	17,35	— 4,20
95,80	4,20	89,91	10,09	+ 0,80
100,00	0,00	100,00	0,00	+ 8,51

Acide acétique + eau.

P.	P'.	N.	N'.	T. °
0,00	100,00	0,00	100,00	0,00
2,52	97,48	0,77	99,23	— 0,80
6,10	93,90	1,87	98,13	— 1,90
10,52	89,48	3,40	96,60	— 3,20
15,85	84,15	5,35	94,65	— 5,30
19,70	80,30	7,39	92,61	— 6,80
26,12	73,88	9,58	90,42	— 9,20
31,40	68,60	13,70	86,30	— 12,10
35,72	64,28	14,28	85,72	— 13,80
40,36	59,64	16,63	83,37	— 15,50
44,80	55,20	19,58	80,42	— 18,40
50,20	49,80	23,21	76,79	— 20,40
55,40	44,60	27,15	72,85	— 23,80
58,10	41,90	29,37	70,63	— 27,00
62,50	37,50	33,33	66,67	— 24,60
67,60	32,40	38,49	61,51	— 19,10
70,45	29,55	41,70	58,30	— 16,80
76,26	23,74	49,08	50,92	— 11,30
77,60	22,40	51,30	48,70	— 9,90
80,50	19,50	55,32	44,68	— 7,80
85,60	14,40	64,70	35,30	— 2,01
90,34	9,66	71,80	28,20	+ 3,11
93,50	6,50	81,10	18,90	+ 8,15
97,01	2,99	90,60	9,40	+ 11,96
100,00	0,00	100,00	0,00	+ 16,68

Acide propionique + eau.

P.	P'.	N.	N'.	T.
0,00	100,00	0,00	100,00	— 0,00
4,98	95,02	1,20	98,80	— 1,33
10,11	89,89	2,60	97,40	— 2,60
15,00	85,00	4,11	95,89	— 3,76
19,42	80,58	5,70	94,30	— 4,70
25,00	75,00	7,50	92,50	— 6,10
29,68	70,32	9,40	90,60	— 6,70
35,28	64,72	10,90	89,10	— 7,70
39,85	60,15	13,95	86,05	— 8,30
45,20	54,80	16,70	83,30	— 9,20
50,00	50,00	19,56	80,44	— 10,10
55,00	45,00	22,90	77,10	— 10,80
59,92	40,08	26,70	73,30	— 12,50
65,88	34,12	31,90	68,10	— 14,20
70,00	30,00	37,90	62,10	— 16,20
73,48	26,52	40,20	59,80	— 17,20
80,25	19,75	49,10	50,90	— 20,20
81,75	18,25	52,60	47,40	— 21,00
85,00	15,00	57,90	42,10	— 27,90
86,85	13,15	61,60	38,40	— 29,10
87,65	12,35	63,30	36,70	— 29,40
89,12	10,88	66,50	33,50	— 28,30
90,85	9,15	70,70	29,30	— 27,60
92,40	7,60	74,80	25,20	— 26,90
94,75	5,25	80,10	19,90	— 25,40
97,22	2,78	89,40	10,60	— 23,90
99,09	0,91	96,30	3,70	— 21,40
100,00	0,00	100,00	0,00	— 19,30

Acide butyrique normal + eau.

P.	P'.	N.	N'.	T.
0,00	100,00	0,00	100,00	— 0,00
1,89	98,11	0,39	99,61	— 0,42
5,12	94,88	1,09	98,91	— 1,08
10,24	89,76	2,20	97,80	— 2,13
12,75	87,25	2,90	97,10	— 2,70
15,62	84,38	3,53	96,47	— 2,77
25,32	74,68	6,44	93,56	— 2,96
35,10	64,90	9,60	90,40	— 2,98
49,67	50,33	16,79	83,21	— 3,02

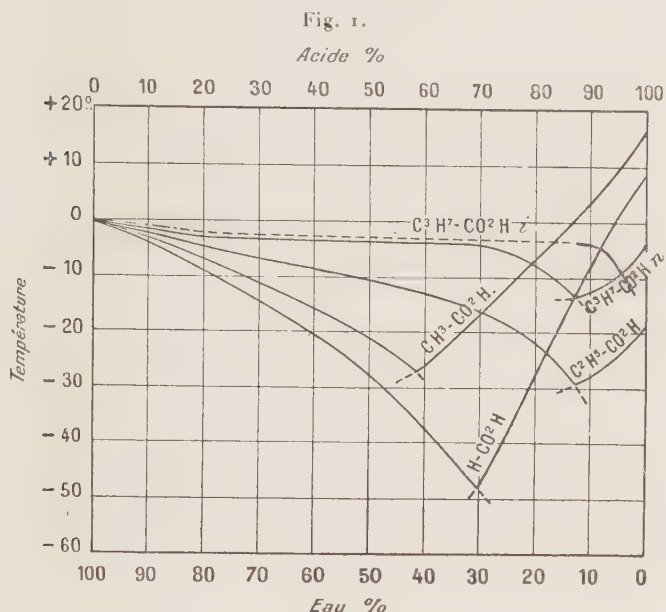
Acide butyrique normal + eau (suite).

P.	P'.	N.	N'.	T.
50,60	49,40	17,20	82,80	— 3,07
59,72	40,28	23,40	76,60	— 3,14
67,38	32,62	29,70	70,30	— 3,57
70,52	29,48	32,85	67,15	— 4,12
73,04	26,96	35,65	64,35	— 4,80
75,00	25,00	38,00	62,00	— 5,20
80,00	20,00	45,00	55,00	— 6,80
84,00	16,00	51,70	48,30	— 8,61
85,41	14,59	53,50	46,50	— 10,25
86,02	13,98	55,70	44,30	— 12,54
86,92	13,08	57,60	42,40	— 13,20
87,62	12,38	59,14	40,86	— 13,40
90,08	9,92	65,00	35,00	— 12,40
94,63	5,37	78,30	21,70	— 10,70
95,97	4,08	82,70	17,30	— 10,00
97,24	2,76	87,30	12,70	— 9,30
98,60	1,40	93,50	6,50	— 8,00
99,15	0,85	95,90	4,10	— 5,40
99,50	0,50	97,60	2,40	— 4,20
100,00	0,00	100,00	0,00	— 3,12

Acide isobutyrique + eau.

P.	P'.	N.	N'.	T.
0,00	100,00	0,0	100,0	— 0,00
5,21	94,79	1,2	98,8	— 1,04
9,94	90,06	2,1	97,9	— 2,01
14,91	85,09	3,4	96,6	— 2,70
20,62	79,38	5,4	94,6	— 2,85
29,97	70,03	8,0	92,0	— 2,93
35,60	64,40	10,0	89,9	— 2,95
39,80	60,20	11,8	88,2	— 2,95
70,10	29,90	32,8	67,2	— 3,09
82,08	17,92	48,0	52,0	— 3,35
86,44	13,56	56,0	44,0	— 3,61
97,21	2,79	87,3	12,7	— 12,50
100,00	0,00	100,0	0,0	— 80,00

Le diagramme se rapportant à l'*acide formique* est formé de deux courbes : l'une part de 0° , point de cristallisation de l'eau pure, atteint -48° pour une composition de 69,1 pour 100 d'acide et 30,9 pour 100 d'eau. Elle



Congélation des mélanges d'eau et d'acides gras.

correspond à la congélation des mélanges riches en eau, et montre qu'en ajoutant des quantités croissantes d'acide formique à ce solvant, la température à laquelle se séparent les premiers cristaux de glace s'abaisse progressivement vers une certaine limite. La deuxième courbe part de $8^{\circ},51$, température de fusion de l'acide formique pur, et coupe la première à -48° ; elle se rapporte aux mélanges riches en acide, et montre que l'addition d'eau à l'acide formique abaisse de plus en plus la température où celui-ci se sépare à l'état solide du mélange.

Ces deux courbes se coupent à angle vif à la tempé-

rature d'eutexie -48° . Le mélange eutectique dont la congélation commence à cette température renferme 69,1 pour 100 d'acide formique. La composition moléculaire serait

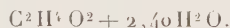


On sait qu'un tel mélange, dont la composition est parfaitement constante, mais rarement d'accord avec la règle des rapports simples, n'est jamais une combinaison chimique définie.

Le diagramme représentant la congélation des mélanges d'eau et d'acide formique ne décèle pas d'hydrate; dans ce cas, on aurait rencontré autant de branches distinctes se coupant à angle vif qu'il aurait pu se séparer d'hydrates définis à l'état solide.

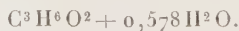
La congélation des mélanges d'*acide acétique* et d'eau offre un diagramme présentant les plus grandes analogies avec celui de l'acide formique.

Les deux courbes partent du point de fusion des constituants purs et se rencontrent à une température d'eutexie égale à -27° . Le mélange eutectique correspondant renferme 58,1 pour 100 d'acide; sa constitution serait



Rien dans ce diagramme ne permet de conclure à l'existence d'hydrate défini d'acide acétique.

La congélation des mélanges d'*acide propionique* et d'eau est représentée par un diagramme fort semblable aux précédents. Malgré sa température de congélation relativement assez basse ($-19^{\circ},3$), l'acide propionique ne forme pas avec l'eau un mélange eutectique à point de solidification très bas. Le mélange eutectique renferme 87,65 pour 100 d'acide; sa constitution correspondrait à



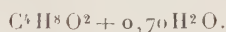
Son point de congélation est de $-29^{\circ},4$.

Le diagramme représentant les mesures dans le cas de l'acide butyrique normal diffère de ceux qui précèdent. On peut y remarquer plusieurs parties.

a. Une partie commence à 0° , atteint $-2^{\circ},77$ pour une concentration de 12,75 pour 100. C'est une droite montrant que dans ces limites de concentration les abaissements des points de congélation sont sensiblement proportionnels à la teneur en acide.

b. Une partie presque horizontale, reliée d'une façon continue à la partie *a*, correspond à des concentrations de 12,75 à 50 pour 100 d'acide. Ces points de congélation s'abaissent insensiblement de $-2^{\circ},77$ à $-3^{\circ},07$. J'ai déterminé ces légères variations de température à l'aide du thermomètre au $\frac{1}{50}$. Dans ces limites de concentration la congélation est presque indépendante de la composition des mélanges.

c. La troisième partie est une courbe tournant sa concavité vers les concentrations, et aboutissant au mélange eutectique. Celui-ci renferme 87,62 pour 100 d'acide; il fond à $-13^{\circ},4$ et sa composition moléculaire serait



d. On remarque enfin une courbe tournant sa convexité vers les concentrations; elle part de $-3^{\circ},12$, point de solidification de l'acide pur, et coupe à angle vif la courbe *c* au point d'eutexie.

Cette allure particulière du graphique est encore plus accentuée dans le cas des mélanges d'eau et d'*acide isobutyrique*, le plus simple des acides gras à chaîne arborescente, non miscible en toute proportion à l'eau.

Les mélanges, renfermant de 0 à 15 pour 100 d'acide, sont homogènes à leur température de congélation. Les mélanges renfermant 90 à 100 pour 100 d'acide sont également homogènes. Mais les solutions contenant de 15 à

90 pour 100 d'acide gras sont divisées en deux couches, dont le volume respectif varie suivant la proportion des liquides mis en présence.

L'addition croissante d'acide isobutyrique à l'eau abaisse graduellement le point de congélation des différents mélanges. Lorsque la composition atteint 15 pour 100 d'acide, les deux couches liquides apparaissent, l'addition plus grande d'acide n'abaisse plus le point de congélation; celui-ci reste constant, et *la congélation est rigoureusement indépendante de la composition tant que les deux couches persistent.*

Lorsque la concentration en acide gras devient supérieure à 87 pour 100, les points de congélation sont de nouveau abaissés. La limite vers laquelle ils tendent est le point d'eutexie. Mais l'acide isobutyrique se congèle aux environs de -80° ; le point d'eutexie, obtenu en ajoutant des quantités progressives d'eau à l'acide pur, est encore plus bas. Je n'ai pas déterminé la composition du mélange eutectique, ainsi que son point de fusion. Mes mesures s'arrêtent au mélange renfermant 97,21 pour 100 d'acide et se congelant à $-12^{\circ},50$.

Les graphiques intéressant les acides butyriques présentent donc des changements de direction qu'on ne rencontre pas avec les autres acides gras de plus faible condensation en carbone. On pourrait interpréter ces inflexions comme décelant un ou plusieurs hydrates, surtout dans le cas de l'acide butyrique *n*, dont les mélanges avec l'eau restent homogènes à leur température de congélation. En présence d'un cas si particulier, j'ai étudié d'une façon plus profonde les mélanges eau-acide butyrique *n*, afin de rechercher si les parties *b* et *c* du graphique ne décelaient pas un hydrate défini de cet acide gras.

La figure 1 montre encore que les courbes s'étendant du point de congélation de l'eau pure au point d'eutexie

se rangent régulièrement dans l'ordre croissant du poids moléculaire des acides.

Les courbes qui vont du point de fusion des acides purs au point d'eutexie présentent une convexité tournée vers les abscisses. Cette particularité s'accroît avec le poids moléculaire de l'acide employé; elle paraît d'autant plus marquée que la chaleur latente de fusion de l'acide est plus faible.

Les solutions dont la composition se rapproche de celle du mélange eutectique offrent une tendance toute particulière à rester surfondues. Cette observation, générale dans le cas des liquides organiques, fut faite par la plupart des auteurs qui se sont occupés de cryoscopie en solution concentrée.

On peut, avec quelques précautions, prolonger les courbes au delà du point d'eutexie, dans la région dite *métastable*. Lorsqu'on fait cesser la surfusion, le thermomètre remonte à la température d'eutexie.

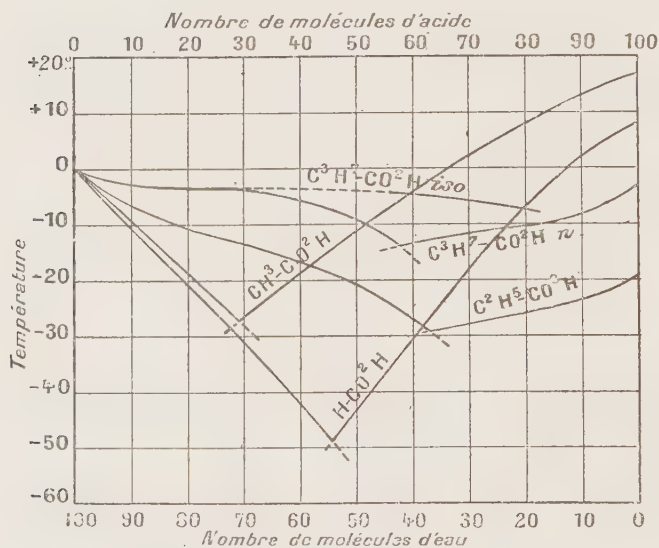
Dans la figure 2, la composition est exprimée par le nombre de molécules des différents acides contenu dans 100^{mol} de mélange. On peut observer que les courbes représentant la congélation des solutions d'acide formique et d'acide acétique dans l'eau sont très voisines jusqu'au point d'eutexie de l'acide acétique.

On remarque également une singulière coïncidence : le nombre exprimant la température de congélation en degrés centigrades est sensiblement égal à celui qui exprime la concentration, quand on représente celle-ci par le nombre de molécules contenu dans 100^{mol} de mélange. Cette singularité provient de la façon dont les coordonnées des courbes sont exprimées, et ne décèle nullement une loi physique générale.

Les courbes correspondant aux acides plus condensés en carbone diffèrent beaucoup plus entre elles.

J'ai rappelé que Rüdorff avait décrit une méthode permettant de doser l'eau contenue dans un acide acétique cristallisable du commerce, en observant sa température

Fig. 2.



Congélation des mélanges d'eau et d'acides gras.

de congélation. Cette méthode peut être étendue aux divers acides que j'ai étudiés.

Les deux cas suivants sont à considérer :

1° *Cas des solutions d'acides gras dans l'eau.* — Des mesures précédentes, on peut déduire :

Les solutions aqueuses renfermant la même quantité d'acide gras soluble ont une température de congélation d'autant plus basse que le poids moléculaire de l'acide est moins élevé.

2° *Cas des solutions d'eau dans les divers acides gras.* — Aucune règle générale ne peut être déduite. Pour une même concentration en eau, l'abaissement du

point de congélation variera, d'un acide à l'autre, d'une façon tout à fait irrégulière.

Ces conclusions expérimentales pouvaient être prévues.

Considérons la loi de Raoult-Van't Hoff. Dans le cas des solutions étendues d'acide gras dans l'eau, en désignant par

c , l'abaissement du point de congélation;

p , la concentration;

m , le poids moléculaire chimique de l'acide;

i , la complexité moléculaire de l'acide dans la dissolution aqueuse;

T , la température absolue de fusion de la glace;

L , la chaleur latente de fusion de la glace;

on aura

$$(1) \quad \frac{c}{p} mi = \frac{0,02 T^2}{L},$$

d'où

$$(2) \quad c = \frac{0,02 T^2 p}{L} \frac{1}{mi};$$

la quantité $\frac{0,02 T^2 p}{L}$ est constante pour une même concentration, l'abaissement c est inversement proportionnel au poids moléculaire. L'expérience montre que les divers acides gras ont, en solution aqueuse assez étendue, une complexité moléculaire voisine de l'unité.

Dans le cas des solutions d'eau dans les acides gras, on aura

$$(3) \quad c_1 = \frac{0,02 p}{m} \frac{T^2}{Li},$$

en plaçant en avant les quantités constantes.

L'abaissement du point de congélation dépend donc de la température absolue de fusion des divers acides, de leur chaleur latente de fusion, et de la complexité moléculaire de l'eau dans les divers acides. Ces trois grandeurs

ne sont unies par aucune relation connue, et la variation de c , dans une même série homologue, ne peut être prévue. La richesse des différents acides cristallisables sera déterminée en observant leur température de congélation, et en se rapportant aux graphiques que j'ai donnés plus haut.

L'ensemble des graphiques obtenus présente tous les degrés intermédiaires entre les courbes caractérisant la solidification des mélanges binaires de liquides miscibles en toute proportion, et les courbes obtenues dans le cas où les mélanges binaires se séparent en deux couches liquides.

L'acide formique et l'acide acétique possèdent un diagramme de congélation propre aux corps miscibles en toute proportion à l'eau ; l'acide isobutyrique offre un diagramme de congélation caractéristique des mélanges se séparant en deux couches par abaissement de température.

Les termes intermédiaires : l'acide propionique et surtout l'acide butyrique n , ont une courbe de solidification particulière. Elle se rapproche du cas des corps non miscibles en toute proportion. Cependant, à la température de congélation, les mélanges sont parfaitement homogènes.

On connaît quelques exemples de pareils graphiques ayant la forme caractéristique d'un S allongé.

Alexéjeff ⁽¹⁾ observa le premier, en 1886, une courbe analogue, en étudiant la solubilité de l'acide salicylique dans l'eau. En 1889, B. Roozeboom ⁽²⁾ en trouva une deuxième dans l'étude des mélanges d'eau et du sel de potassium de l'acide trinitrophénylnitramine.

⁽¹⁾ ALEXÉJEFF, *Wied. Ann.*, t. XXVIII, 1886, p. 332.

⁽²⁾ B. ROOZEBOOM, *Rec. des trav. chim. des Pays-Bas*, t. VIII, 1889, p. 2.

Enfin, tout récemment (avril 1909), M. Otto Flaschner⁽¹⁾ a décrit une série de courbes analogues en déterminant la solubilité, dans les divers alcools de la série grasse, du sel double formé par le chlorure de zinc et la picoline γ .

L'examen des courbes de fusibilité des mélanges en toute proportion d'eau et d'acide gras ne décèle aucun hydrate à point de fusion défini. Cependant l'observation faite par Grimaux, dans ses recherches sur les mélanges d'eau et d'acide acétique, et la présence d'une inflexion prononcée dans la courbe de fusibilité de l'acide butyrique n , m'ont conduit à étudier plus profondément la nature des solides qui se séparent des mélanges par refroidissement. La cause des faits observés pouvait être un hydrate partiellement décomposé, n'ayant pas de point de fusion défini.

En effet, lorsque deux corps peuvent former un composé défini, celui-ci se décompose parfois avant que le point de fusion soit atteint.

La congélation progressive détermine alors, successivement, la séparation d'un composant pur, puis celle du composé défini. Une transition plus ou moins brusque apparaît sur le diagramme des points de congélation, d'où le nom de *point de transition* donné au point anguleux ainsi rencontré.

Si les acides gras étudiés peuvent donner un hydrate défini, stable seulement en présence d'un excès d'eau, les mélanges, dont la teneur en eau est légèrement supérieure à celle correspondant à l'hydrate, présenteront un point de transition.

La transition peut se produire d'une manière insensible et passer inaperçue à cause de la surfusion.

Dans ce cas, l'examen des courbes de fusibilité n'est

(1) OTTO FLASCHNER, *J. Chem. Soc. Lond.*, t. XCV, 1909, p. 680.

plus suffisant pour conclure à l'existence ou non d'hydrate défini.

Pour déterminer la composition de ces hydrates possibles, j'ai eu recours à l'examen des courbes de réchauffement ; cette méthode permet d'avoir des indications assez nettes sur la nature des solides qui se forment lors de la congélation.

CHAPITRE III.

Étude du réchauffement.

Si l'on réchauffe avec précaution un mélange entièrement solidifié, et que l'on note la température à des intervalles de temps égaux et très rapprochés, on obtient une courbe représentant la vitesse de réchauffement du mélange. Cette courbe offre autant de points anguleux que de corps différents peuvent successivement se liquéfier par l'élévation de température.

Les diagrammes, représentant la vitesse de refroidissement des mélanges, se prêtent à une remarque corrélative ; les points anguleux étant, dans ce cas, déterminés par l'apparition d'un solide dans la masse que l'on refroidit.

Suivant que les corps observés sont liquides ou solides à la température ordinaire, il est plus commode d'étudier la vitesse de réchauffement ou celle de refroidissement.

Dans le cas des masses à point de fusion élevé, des alliages métalliques par exemple, on détermine avec plus de facilité la courbe de refroidissement. Cette méthode a donné de remarquables résultats dans l'étude des produits métallurgiques.

Pour les mélanges liquides à la température ordinaire, et qui peuvent offrir une surfusion notable, l'étude de leur réchauffement, après complète congélation, donne des résultats plus nets.

Dans les deux cas, d'ailleurs, le rayonnement est la seule cause du phénomène observé, et on peut, par un dispositif convenable, le rendre aussi constant et aussi lent que possible.

La vitesse de réchauffement présentera autant de variations que de substances physiquement homogènes pourront prendre naissance, car les chaleurs absorbées ne sont pas les mêmes dans les différents cas. Ceci se traduit par des ralentissements ou des arrêts dans les indications du thermomètre. Par suite, en portant en abscisses des temps égaux exprimés en demi-minutes, et en ordonnées les températures, on obtient une courbe dont les inflexions décèlent la fusion des différents solides qui se sont séparés des mélanges lors de la congélation.

Considérons le cas particulier où l'hydrate formé n'a pas de point de fusion défini. En refroidissant les mélanges dont la teneur en acide est légèrement plus élevée que celle correspondant à sa constitution, on détermine d'abord la séparation de l'acide gras pur.

Lorsque la température atteint le point de transition, elle demeure stationnaire jusqu'à ce que l'excès d'acide soit solidifié. Ce point d'arrêt dans l'abaissement de la température est dû à la chaleur de combinaison cédée lors de la formation du composé défini. La température continuant à s'abaisser, l'hydrate se sépare à son tour, et la vitesse de refroidissement varie suivant une loi différente de la précédente.

Au point d'eutexie, le thermomètre accuse un nouveau point d'arrêt, et reste stationnaire jusqu'à ce que le mélange eutectique soit complètement solidifié; à ce moment la chute de température redevient uniforme.

Ainsi donc, toutes les fois qu'un corps chimiquement défini se séparera d'une solution à l'état solide, la courbe de refroidissement présentera un palier horizontal, correspondant à un arrêt du thermomètre.

En réchauffant les mélanges congelés, on observera la série des passages inverses, mais avec l'avantage que la surfusion, très prononcée dans le cas des mélanges que j'ai étudiés, n'influera pas sur l'allure de la courbe, la *transformation suspendue* réciproque de la surfusion n'étant pas connue.

Dans mes recherches, les mélanges furent refroidis au-dessus de leur température d'eutexie, et réchauffés ensuite jusqu'à la température du laboratoire. Pour cela, je plaçais dans une éprouvette cryoscopique 50^{cm³} à 60^{cm³} de mélange, et un thermomètre au $\frac{1}{10}$. La solution était congelée à l'aide d'un mélange réfrigérant, dont la température était de plusieurs degrés inférieure au point d'eutexie des solutions étudiées.

L'éprouvette, après avoir été maintenue à basse température pendant une demi-heure, était placée dans un tube enveloppe.

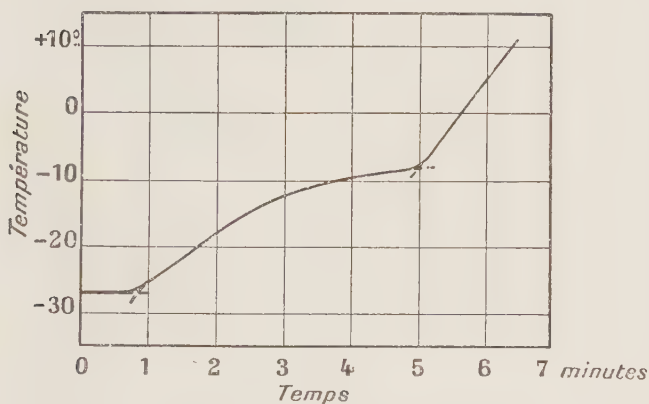
L'ensemble était ensuite porté dans un cristalliseur de forme haute, renfermant une assez grande quantité d'eau, et l'appareil était régulièrement agité dans le bain. La température de l'eau varia d'une façon négligeable entre le commencement et la fin de la liquéfaction du mélange étudié. Toutes les demi-minutes je cessais l'agitation pour faire la lecture du thermomètre.

Parmi les nombreuses courbes que j'ai tracées, celle que donne la figure 3 représente le réchauffement du mélange renfermant 82,6 pour 100 d'acide acétique (composition du monohydrate : 76,92 pour 100 d'acide).

On remarque un palier aux environs de -27° , température d'eutexie du mélange, puis une courbe représentant le réchauffement de la solution à demi liquéfiée; enfin, après un changement brusque de direction, une droite correspondant au réchauffement du mélange complètement liquide. Les inflexions de la courbe correspondent à la fusion totale d'un solide défini. La fin du pre-

mier palier marque la disparition des derniers cristaux de glace; le changement brusque de direction est dû à la disparition des derniers cristaux d'acide acétique.

Fig. 3.



Courbe de réchauffement du mélange renfermant 82,6 pour 100 d'acide acétique.

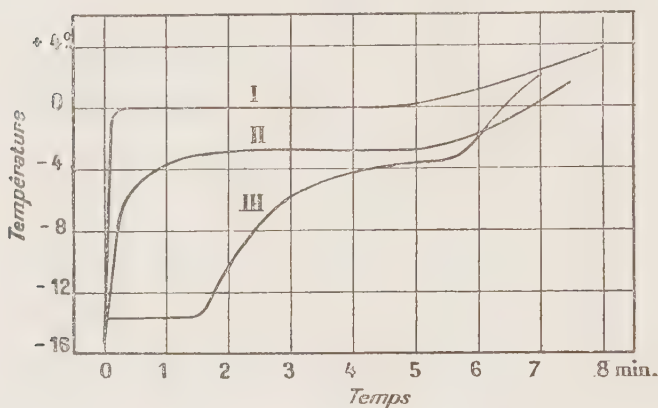
L'étude des courbes de réchauffement des acides formique et propionique offre l'analogie la plus complète avec celle de l'acide acétique. Un palier correspond à la température constante d'eutexie, quelle que soit la composition des mélanges réchauffés. Aucun arrêt du thermomètre ne m'a décelé un point de transition et, par conséquent, un hydrate semi-décomposé, sans point de fusion défini.

Dans le cas des mélanges d'eau et d'acide butyrique *n*, les solutions riches en acide montrent un arrêt correspondant à la température d'eutexie. Les mélanges dont la teneur est inférieure à 58,2 pour 100 ne présentent qu'un seul palier, correspondant à leur point de fusion.

Dans la figure 4, la courbe I se rapporte au réchauffement de l'eau pure; le palier correspond au véritable zéro du thermomètre (+0°,1).

La courbe II représente le réchauffement d'un mélange renfermant 10 pour 100 d'acide.

Fig. 4.



Courbes de réchauffement de mélanges d'eau et d'acide butyrique *n*.

La courbe III appartient au mélange contenant 58,2 pour 100 d'acide gras. On y remarque une ligne horizontale représentant la fusion de l'eutectique.

Les acides purs ne montrent qu'un seul palier, parfaitement horizontal, à leur température de fusion.

Les courbes de réchauffement sont des courbes d'équilibre. On peut, en appliquant la loi de J.-W. Gibbs, prévoir la nature des différentes phases qui apparaissent pendant la congélation, pour disparaître successivement lors du réchauffement.

Les changements brusques de direction dans le trajet d'une courbe de réchauffement correspondent à des changements dans la variance du système. Les paliers horizontaux sont déterminés par les systèmes invariants.

L'étude du réchauffement des mélanges d'eau et d'acides gras ne m'a pas montré de point de transition sur le

diagramme de fusibilité, et ne m'a pas permis d'affirmer l'existence d'hydrates définis.

L'examen du diagramme de fusibilité et l'étude du réchauffement sont des méthodes indirectes pour rechercher les combinaisons solides. La méthode directe consistera dans l'examen microscopique des éléments solides qui se séparent des mélanges.

CHAPITRE IV.

Examen microscopique des solides qui se séparent.

Dufour ⁽¹⁾, le premier, étudia la nature exacte du corps solide qui se sépare lors de la congélation d'une dissolution. Tandis que, pour cet auteur, le solide ainsi formé était toujours un mélange du dissolvant et du corps dissous, Rüdorff ⁽²⁾ montra, en 1864, qu'en refroidissant les solutions diluées, le composant en grand excès se solidifie à l'état pur. Il établit notamment ce fait, en 1872, pour les solutions diluées d'acide acétique dans l'eau, et d'eau dans l'acide acétique.

En 1875, Guthrie ⁽³⁾ publia ses travaux sur les solutions salines saturées.

Ce savant admit d'abord que la température la plus basse atteinte dans la congélation des solutions saturées de sels minéraux est le point de solidification d'un hydrate complexe, qu'il appela *cryohydrate*. Il nomma *point cryohydratique* la température de congélation minimum. Par la suite, Guthrie ⁽⁴⁾ reconnut que les cryohydrates

(1) DUFOUR, *Bulletin de la Soc. vaudoise*, 1860.

(2) RÜDORFF, *Pogg. Annalen*, t. CXLV, 1872, p. 606.

(3) GUTHRIE, *Phil. Mag.*, 4^e série, t. XLIX, 1875; 5^e série, t. I et II, 1876.

(4) GUTHRIE, *Phil. Mag.*, 5^e série, t. XVII, 1884, p. 461.

étaient, en réalité, de simples mélanges, et proposa les noms de *mélanges eutectiques*, et de *point d'eutexie*, pour désigner leur composition et leur température de fusion.

En 1896, Ponsot ⁽¹⁾ étudia les mélanges eutectiques de glace et de sels minéraux. Il en fit l'examen microscopique, soit en lumière ordinaire, soit en lumière polarisée. Cet auteur observa que de tels mélanges étaient en réalité formés de cristaux de glace et de cristaux de sel anhydre ou hydraté, mais renfermant alors un nombre entier et petit de molécules d'eau.

De Coppet ⁽²⁾, dans son Mémoire sur la congélation des mélanges d'acide acétique et d'eau, a noté l'aspect général offert par les solides qui se séparent de la solution. Il remarqua des cristaux de glace pure, des cristaux d'acide acétique pur, et parfois une agglomération de cristaux de glace et d'acide.

La technique suivie par Ponsot est beaucoup plus sûre. Elle permet de constater la nature des solides qui se séparent quand on refroidit des mélanges de substances solidifiables dont on fait progressivement varier les proportions relatives. Elle est malheureusement d'un usage fort délicat dans l'étude des solutions se congelant à de très basses températures. Je l'ai appliquée à l'étude des solides qui se séparent dans le refroidissement des mélanges d'eau et d'acide butyrique *n*. Dans ce cas, la température minimum, relativement facile à obtenir, était de -15° environ.

Pour cette étude, je me suis servi de petites cuves particulières que je pouvais disposer sur la platine du microscope polarisant.

⁽¹⁾ PONSOT, *Thèse Sciences*, p. 16, Paris, 1896.

⁽²⁾ DE COPPET, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XVI, 1899, p. 275.

Ces petites cellules comprenaient deux enceintes concentriques : l'une, destinée à recevoir le mélange à congeler, était formée d'un petit cylindre en verre mesurant 20^{mm} de diamètre et 15^{mm} de hauteur; elle était fixée à l'aide de baume de Canada, dans un cristalliseur en verre mince, à fond plat, aussi régulier que possible, mesurant 80^{mm} de diamètre et 12^{mm} de haut.

J'ai déterminé, de différentes façons, la formation du solide dont je voulais faire l'examen microscopique.

a. Dans la cellule centrale je disposais quelques gouttes de solution, et dans l'espace annulaire un mélange réfrigérant. Le tout était ensuite porté à une température inférieure de 3° à 4° à celle de la congélation de la solution. La solidification ne tardait pas à se produire. Parfois, cependant, je dus faire cesser la surfusion. La solidification obtenue, je procédais immédiatement à l'étude microscopique.

b. Dans une deuxième série d'expériences, j'ai déterminé la solidification directement sous le microscope. J'enlevais ensuite, à l'aide d'une pipette refroidie, la partie restée liquide, et j'examinais le solide formé.

c. Enfin, dans une troisième série d'expériences, après avoir congelé le mélange dans l'éprouvette cryoscopique, le solide formé fut laissé pendant 4 à 5 heures à une température peu inférieure à son point de fusion. Je le prélevais ensuite à l'aide d'une petite corbeille en platine, et le disposais dans une cellule refroidie au préalable. J'examinais ainsi un solide formé depuis plusieurs heures, ayant atteint un état cristallisé stable.

Les solides que j'ai ainsi obtenus sont formés, soit de cristaux de glace, soit de cristaux d'acide gras. Les solutions dont la teneur en acide oscille entre 86 et 89 pour 100 peuvent laisser déposer un mélange de cristaux lorsqu'on les refroidit à — 14°.

L'aspect des cristaux ainsi obtenus diffère sensiblement

suivant la façon employée pour congeler les mélanges, et suivant la composition de ces derniers.

Dans le cas des solutions dont la teneur en acide est inférieure à la composition de l'eutectique, les premiers cristaux qui se séparent par refroidissement sont formés de glace pure. Examinés à la lumière ordinaire, les cristaux ont l'aspect bien connu d'hexagones étoilés formés de six branches en barbes de plume. Les dimensions de ces hexagones diminuent à mesure que la concentration en acide augmente, et atteignent des dimensions très réduites aux environs du point d'eutexie.

L'examen au microscope polarisant, en lumière parallèle, montre des apparences différentes suivant que l'on opère sur un produit solidifié au moment de l'examen, ou depuis un certain temps. En déterminant la cristallisation sous le microscope, j'ai obtenu un mélange de matière cristallisée agissant sur la lumière polarisée, et de cristallites en forme de feuilles de fougère. Dans le cas où j'ai examiné le produit cristallisé séparément dans l'éprouvette cryoscopique, j'ai remarqué un feutrage cristallin, agissant très nettement pour ramener la lumière, et présentant parfois de vives couleurs qui varient suivant l'épaisseur de la substance cristallisée.

L'examen des mélanges dont la teneur en acide est supérieure à la composition de l'eutectique prête à des considérations semblables. En solidifiant sous le microscope des solutions dont la concentration est voisine de celle de l'eutectique, l'acide se présente sous forme de cristallites aciculaires groupés en faisceaux, et ne ramenant pas la lumière éteinte par le croisement des nicols. L'étude du solide qui se sépare des solutions très riches en acide montre une cristallisation très nette en forme de trémie, et ramenant la lumière. Il en est de même du corps solide obtenu en congelant les solutions dans l'éprouvette cryoscopique, quelle que soit leur teneur en acide gras.

La glace et l'acide sont donc les seuls cristaux se séparant des divers mélanges. Le solide obtenu, dans le cas des solutions concentrées, n'atteint l'état nettement cristallisé qu'au bout d'un certain temps, et les dimensions des cristaux ainsi formés sont d'autant plus réduites que les mélanges ont une composition plus proche de l'eutectique. Dans mes nombreuses observations, je n'ai pu trouver un milieu cristallisé se différenciant, soit des hexagones de glace, soit des cristaux en aiguilles de l'acide gras. Je pense, d'autre part, qu'il faut rejeter l'idée d'isomorphisme entre l'un des constituants purs et l'hydrate qui aurait pu se former. La courbe de fusibilité aurait présenté, dans ce cas, une allure toute particulière.

Les observations microscopiques confirment donc les résultats donnés par l'étude de la congélation et l'étude du réchauffement : l'acide butyrique *n* ne forme pas d'hydrates définis.

CHAPITRE V.

Étude de la miscibilité des mélanges d'eau avec les acides butyrique *n* et isobutyrique.

En laissant réchauffer, sous le microscope, le solide qui se sépare, aux environs de -10° , des mélanges contenant de 25 à 60 pour 100 d'acide butyrique normal, j'ai constaté que le liquide obtenu n'était pas homogène à la température de fusion.

De fines gouttelettes réfringentes traversent la préparation, en tous sens. A l'œil nu, les mélanges ont l'aspect laiteux, émulsionnés. En facilitant la surfusion, on peut donc atteindre la température où, pour une concentration déterminée, l'eau et l'acide butyrique *n* ne sont plus miscibles en toute proportion.

Je me suis proposé de fixer les limites de température

et de concentration où la miscibilité de ces liquides n'est plus complète. Mes mesures ne sont pas très étendues, car la courbe de miscibilité se trouve entièrement dans la zone *métastable*.

A cet effet, 20^{cm} environ de mélange étaient refroidis avec précaution dans un tube à essais, de faible diamètre (2^{cm}). Un thermomètre au $\frac{4}{10}$ fut adapté à l'aide d'un bouchon, et un deuxième tube de diamètre plus grand, protégeant le premier, me permit d'obtenir une variation de température très régulière. L'ensemble fut placé dans un bain convenable et refroidi lentement, afin de favoriser la surfusion. Toute agitation fut évitée.

Ce mélange présenta bientôt une opalescence bleue, dont je notais la température d'apparition.

Le système fut ensuite réchauffé, et, agitant avec le thermomètre, je notais la température à laquelle le trouble disparaissait. Sauf dans quelques cas, les deux températures étaient fort voisines, offrant une différence moindre de 0°, 5.

Les mélanges d'eau et d'acide butyrique *n* furent toujours opalescents ou complètement homogènes; je n'ai pu séparer en deux couches distinctes les deux solutions mutuellement saturées, même au moyen de la centrifugation.

Dans le cas des mélanges d'eau avec l'acide isobutyrique, dont la miscibilité a déjà été étudiée à différents points de vue par M. Rothmund (¹), Friedlander (²), W. Smirnof (³), les deux couches distinctes se forment très rapidement.

Cependant, au voisinage du point critique, ou bien encore dans la zone instable, ou aux environs de la courbe de congélation, le passage du trouble à la limpidité n'est

(¹) V. ROTHMUND, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XXVI, 1898, p. 455.

(²) FRIEDLANDER, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XXXVIII, 1901, p. 385-440.

(³) SMIRNOFF, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. LXIII, 1907, p. 667.

pas immédiat : les solutions restent opalescentes pendant un intervalle de température pouvant dépasser 1°.

L'étude du *trouble critique* ou opalescence persistante qu'offrent certains mélanges a donné lieu à quelques recherches intéressantes.

Remarqué par les auteurs qui se sont occupés de la solubilité mutuelle de deux liquides, le trouble critique a été notamment décrit par Guthrie ⁽¹⁾, étudié par V. Rothmund et par Friedlander.

Konowaloff ⁽²⁾, en 1904, dans un Mémoire sur cette question, compara l'opalescence bleue que l'on observe à l'aspect particulier qu'offrent généralement les solutions colloïdales. D'après cet auteur, l'analogie la plus profonde existe entre le trouble critique et les colloïdes en solution. Les liquides pourraient donc présenter l'état colloïdal tout comme les solides.

V. Rothmund ⁽³⁾ a repris, en 1908, l'étude du trouble critique et, par l'action des électrolytes, n'a pu précipiter le *colloïde liquide*. Les substances de nature chimique les plus diverses agissent tantôt pour accroître, tantôt pour diminuer les limites de l'opalescence. Cet auteur pense donc que l'action des substances essayées sur les mélanges opalescents n'offre aucun parallélisme avec la précipitation des colloïdes par les sels minéraux.

Les gouttelettes paraissent simplement émulsionnées, et l'opalescence bleue constatée est due aux réflexions multiples que la lumière éprouve, en traversant des mélanges dont les éléments possèdent un indice de réfraction différent.

Les Tableaux suivants donnent les résultats de mes mesures.

(1) GUTHRIE, *Phil. Mag.*, 5^e série, t. XVIII, 1884, p. 504.

(2) KONOWALOFF, *Ann. de Drude*, t. X, 1903, p. 360.

(3) V. ROTHMUND, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. LXIV, 1908, p. 54.

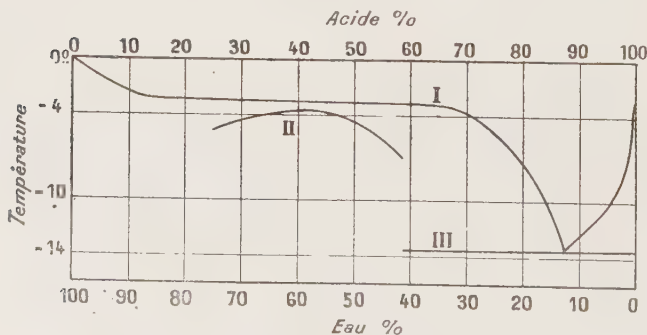
Miscibilité des mélanges d'acide butyrique normal + eau.

P.	P'.	N.	N'.	T.
25,0	75,0	6,2	93,8	— 5,2 ⁰
30,0	70,0	8,1	91,9	— 4,2
35,0	65,0	9,5	90,5	— 4,0
40,0	60,0	11,9	88,1	— 3,8
50,0	50,0	16,9	83,1	— 4,5
58,2	41,8	22,8	77,2	— 7,0

Miscibilité des mélanges d'acide isobutyrique + eau.

P.	P'.	N.	N'.	T.
14,91	85,09	3,40	96,60	— 5,20 ⁰
20,62	79,38	5,40	94,60	+ 18,90
29,97	70,03	8,00	92,00	+ 24,00
35,60	64,40	10,10	89,90	+ 24,70
39,80	60,20	11,80	88,20	+ 24,40
50,25	49,75	17,00	83,00	+ 22,10
60,12	39,88	24,00	76,00	+ 17,90
70,10	29,90	32,80	67,20	+ 10,40
82,08	17,92	48,00	52,00	+ 0,70
86,44	13,56	56,00	44,00	— 3,60
97,21	2,79	87,30	12,70	

Fig. 5.

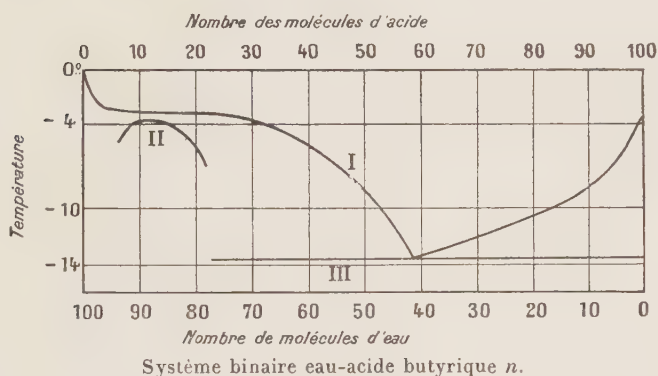


Système binaire eau-acide butyrique n.

Les graphiques 5 et 6 représentent les différents états physiques que peuvent offrir, sous la pression normale,

les mélanges en toute proportion d'eau et d'acide butyrique n lorsqu'on fait varier la température.

Fig. 6.



La courbe I est la courbe de congélation des mélanges.

La courbe II représente la partie de la courbe de miscibilité que la surfusion permet de déterminer.

La droite III fixe les limites de formation du mélange eutectique.

Les graphiques 7 et 8 correspondent aux mélanges d'eau et d'acide isobutyrique.

La courbe I représente la congélation des mélanges avec séparation de glace.

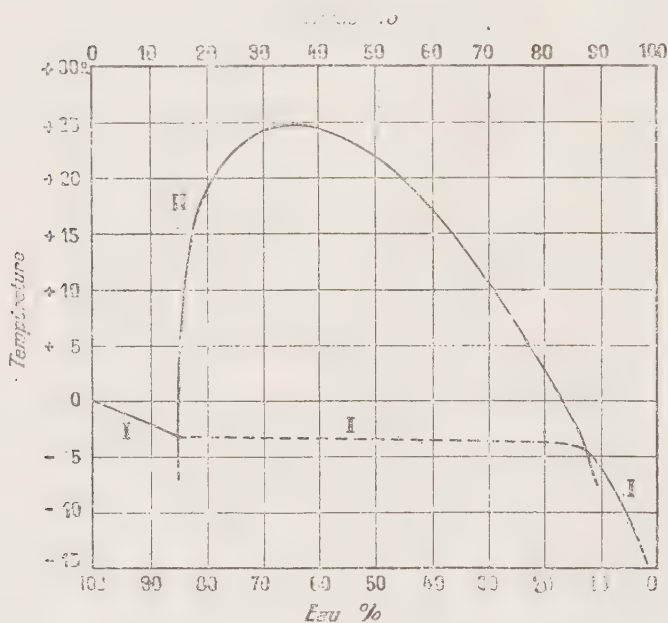
La courbe II donne la limite de température au-dessus de laquelle l'eau et l'acide gras sont miscibles en toute proportion. Cette courbe se prolonge légèrement dans la zone métastable.

Les données critiques pour les deux systèmes seront donc :

	Proportions critiques de miscibilité.				Température critique de miscibilité.
	<i>a.</i> En poids		<i>b.</i> En molécules.		
	Acide.	Eau.	Acide.	Eau.	
	Acide.	Eau.	Acide.	Eau.	
Acide butyrique <i>n</i> ...	40	60	11,90	88,1	— 3°,8
Acide isobutyrique....	35,6	64,4	10,10	89,9	+24°,7

Ces mesures montrent l'influence que la température critique de miscibilité peut avoir sur la forme de la courbe de congélation. Cette forme dépend également de l'allure

Fig. 7.



Système binaire eau-acide isobutyrique.

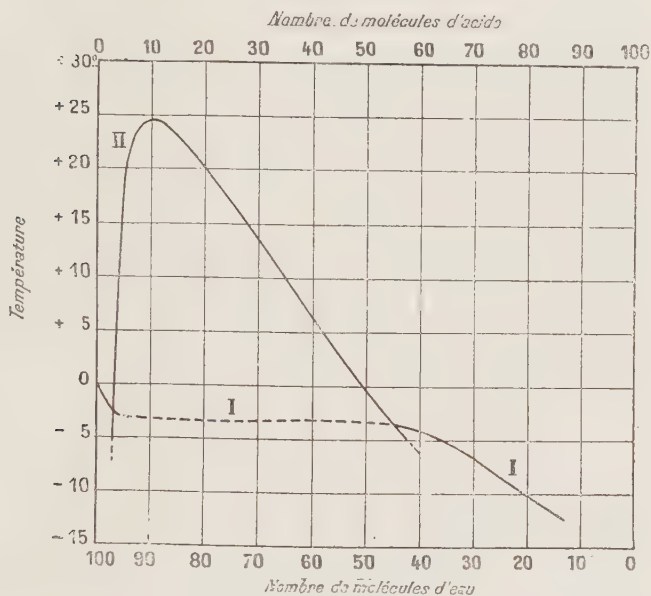
présentée par la courbe de solubilité mutuelle des liquides.

Les rapports qui peuvent exister entre la courbe de miscibilité de deux liquides, et la courbe correspondant à la congélation de l'un des constituants, a donné lieu à un certain nombre de recherches expérimentales et théoriques. Les mélanges binaires les plus divers ont été observés. C'est ainsi qu'un diagramme analogue à celui offert par les mélanges d'eau et d'acide isobutyrique a été trouvé dans l'étude des mélanges en toute proportion d'eau et de nitrile succinique (Schreinemakers) ⁽¹⁾, d'eau et d'acide

(1) SCHREINEMAKERS, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XXIII, 1897, p. 417.

benzoïque (Alexejeff) ⁽¹⁾, de benzine et de résorcine (Rothmund) ⁽²⁾, de thallium et d'aluminium (Dörinkel) ⁽³⁾, de bismuth et d'aluminium (Léon Guillet) ⁽⁴⁾, (Wright) ⁽⁵⁾, (Gwyer) ⁽⁶⁾.

Fig. 8.



Système binaire eau-acide isobutyrique.

J'ai déjà rappelé (p. 36) qu'Alexejeff, B. Roozeboom et O. Flaschner avaient obtenu des graphiques identiques à celui qui caractérise le cas des mélanges d'eau et d'acide butyrique *n*.

D'autres formes de graphique traduisent également les

(1) ALEXEJEFF, *Wied. Ann.*, t. XXVIII, 1886, p. 1305.

(2) ROTHMUND, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XXVI, 1898, p. 455.

(3) DÖRINKEL, *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. XLVIII, 1906, p. 184.

(4) LÉON GUILLET, *Étude théorique des alliages métalliques*, Dunod, 1904, p. 34.

(5) WRIGHT, *in* L. GUILLET.

(6) GWYER, *J. am. chem.*, t. XLIX, 1906, p. 311.

rapports qui existent entre la courbe de fusibilité et celle représentant la séparation des constituants en deux couches liquides.

V. Rothmund, généralisant les recherches d'Hudson ⁽¹⁾ sur les mélanges d'eau et de nicotine, admet que la relation complète exprimant la solubilité de deux liquides est représentée par une courbe fermée. M. O. Flaschner ⁽²⁾ a obtenu de pareilles courbes dans le cas des mélanges d'eau et des dérivés méthylés de la pipéridine.

On ne connaît, le plus souvent, qu'une portion de cette courbe. C'est ainsi que les mélanges d'eau et d'acide isobutyrique n'offrent que le *point critique supérieur de miscibilité*; l'extrémité inférieure de la courbe de solubilité ne pouvant être déterminée expérimentalement par suite de la congélation des mélanges.

D'autre part, les recherches de Guthrie ⁽³⁾ sur les mélanges d'eau et de diéthylamine, de V. Rothmund ⁽⁴⁾ sur les mélanges d'eau et de triéthylamine, ont montré que de tels liquides sont caractérisés par un point critique inférieur de miscibilité, la partie supérieure ne pouvant être observée directement.

Dans ce cas, les graphiques représentant les rapports des courbes de fusibilité et de miscibilité seront l'inverse de ceux décrits pour les acides butyriques.

Buchner ⁽⁵⁾, en étudiant les mélanges d'anhydride carbonique liquide et de bromonitrobenzène-1.2, d'anhydride carbonique liquide et de bromonitrobenzène-1.3, d'anhydride carbonique liquide et d'uréthane; Aten ⁽⁶⁾, dans l'étude de mélanges de pyridine

(¹) HUDSON, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XLIX, 1906, p. 311.

(²) OTTO FLASCHNER, *J. chem. Soc.*, t. XCV, 1909, p. 668.

(³) GUTHRIE, *Phil. Mag.*, 5^e série, t. XVIII, 1884, p. 504.

(⁴) V. ROTHMUND, *loc. cit.*

(⁵) BUCHNER, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. LIV, 1906, p. 670.

(⁶) ATEN, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. LIV, 1906, p. 124.

et de pyridine iodométhylée, ont décrit des graphiques inverses à celui offert par les mélanges d'eau et d'acide isobutyrique. Le point critique de miscibilité se trouve, dans ce cas, dans la zone instable et ne peut être déterminé qu'en ayant recours à la surfusion.

Enfin Buchner, en étudiant les mélanges d'anhydride carbonique liquide et de nitrophénol-1.2, d'anhydride carbonique liquide et de nitrophénol-1.3, d'anhydride carbonique liquide et de nitrobenzène, a trouvé une courbe de fusibilité presque tangente à un point critique inférieur de miscibilité.

Il résulte des travaux précédents que, lorsque deux liquides ont tendance à se séparer en deux couches, la solubilité de l'un des composants devient presque indépendante de la température. La courbe de fusibilité présente alors une inflexion brusque, avec un palier presque horizontal, pour prendre rigoureusement cette direction dans le cas où les liquides se séparent en deux couches distinctes.

Les relations théoriques, montrant la variation de la solubilité d'un corps en fonction de la température, sont données par la formule Le Chatelier ⁽¹⁾, Van't Hoff ⁽²⁾

$$(1) \quad \frac{ds}{dT} \frac{1}{s} = \frac{L}{iRT^2},$$

où

s représente la concentration;

L , la chaleur de dissolution en solution presque saturée;

T , la température absolue;

R , la constante des gaz parfaits;

i , l'état moléculaire d'une substance dissoute dans un solvant donné.

Cette équation présente une grande généralité et se

(1) H. LE CHATELIER, *Comptes rendus*, t. C, 1885, p. 50.

(2) VAN'T HOFF, *Mém. de l'Ac. de Stockholm*, 1885.

vérifie dans la plupart des cas. Son application est particulièrement simple lorsque le poids moléculaire du solvant et du corps dissous reste constant, quel que soit leur état physique, la molécule gardant la valeur que l'on peut déduire de considérations purement chimiques. Le facteur i , nécessaire pour expliquer certains faits expérimentaux, est égal alors à l'unité.

Cette formule s'applique également lorsque le poids moléculaire varie suivant l'état physique des composants purs, si l'on peut introduire la valeur de i déterminée par d'autres propriétés physico-chimiques, indépendantes de la solubilité.

Dans le cas où les mélanges tendent à se séparer en deux couches liquides, V. Rothmund ⁽¹⁾ a donné une autre formule inspirée des travaux de Van der Waals, et dans laquelle intervient la tension de vapeur du système

$$(2) \quad \frac{ds}{dT} \frac{1}{s} = \frac{L}{RT^2(1-s)} \left(\frac{ds}{dp} \frac{1}{p} \right).$$

Cette équation permet de suivre la variation du diagramme concentration-température quand on connaît L la chaleur de dissolution en solution saturée, et la variation du diagramme concentration-pression.

Cependant le phénomène de *fusion sous le solvant*, expression par laquelle Alexejeff et Rothmund expriment la séparation des mélanges en deux couches liquides dans le cas où l'un des constituants possède un point de fusion élevé, a lieu pour des mélanges à tension de vapeur très faible ou même nulle. L'équation de V. Rothmund ne s'étendra pas aux cas des sels fondus, des alliages métalliques, et je rappellerai que certains alliages d'aluminium se séparent en deux couches liquides.

(¹) V. ROTHMUND, *loc. cit.*, p. 441.

Tout récemment, Van Laar ⁽¹⁾, dans un Mémoire purement théorique, a traité les différentes conditions où les deux corps, formant un mélange binaire, se séparent par refroidissement.

Les graphiques obtenus dans l'étude des mélanges d'eau et d'acides gras sont des cas particuliers des courbes que les considérations théoriques de Van Laar permettent de prévoir.

D'après les recherches expérimentales et les théories qui précèdent, l'inflexion prononcée offerte par la courbe de congélation des mélanges d'eau et d'acide butyrique n serait due au voisinage du point critique supérieur de miscibilité.

CHAPITRE VI.

Étude de la tension de vapeur des mélanges d'eau et d'acide butyrique n .

J'ai montré que, sous pression constante, la courbe des points de congélation des mélanges d'eau et d'acide butyrique n s'écartait d'une façon notable des courbes représentant la congélation des mélanges d'eau et des trois premiers termes de la série des acides gras solubles. Il était naturel de rechercher si une anomalie corrélative se retrouvait dans la courbe représentant, en fonction de la composition, la tension de vapeur à température constante.

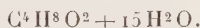
La mesure de la force élastique des solutions, à la température où elles commencent à se congeler, présente un grand intérêt.

On détermine ainsi la tension des mélanges dont la concentration est comparable. Dans les différents cas, le titre est celui de la solution saturée, et la tension de vapeur,

(1) VAN LAAR, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. LXIII, 1908, p. 216; t. LXIV, 1908, p. 273.

rendue indépendante de la température, ne dépend que de la concentration. Malheureusement, la difficulté d'obtenir pendant un certain temps une température constante inférieure à 0° , la difficulté de faire cesser la surfusion dans les tonomètres employés, m'ont forcé à limiter mes expériences à la température de 0° .

Konowaloff ⁽¹⁾ a étudié la tension de vapeur des mélanges d'eau et d'acide butyrique *n*. Ce savant a montré qu'aux pressions voisines de la normale la force élastique des mélanges peut être supérieure à celle des constituants purs, et passer par une valeur maximum pour une composition de 25 pour 100 d'acide. La formule moléculaire correspondante serait



J'ai mesuré les tensions de vapeur des divers mélanges, aux températures de 0° ; $18^{\circ}, 2$; $58^{\circ}, 7$.

Je me suis servi de tonomètres différentiels de Frowein ⁽²⁾, tels que les a employés Van't Hoff ⁽³⁾ dans ses recherches sur la tension des hydrates salins. J'ai pris comme liquides manométriques :

- 1° Une huile de vaseline de densité 0,8772 à 20° ;
- 2° De la naphthaline monobromée de densité 1,5012 à 20° .

Les mesures ont été faites à l'aide d'un viseur, après avoir laissé les tonomètres dans un thermostat pendant 5 à 6 heures environ.

La lecture des appareils me donnait la valeur de $f - f'$, f étant la tension de la vapeur d'eau à la température de l'expérience; cette donnée fut prise dans les Tables de Regnault.

⁽¹⁾ KONOWALOFF, *Wied. Ann.*, t. XIV, 1881, p. 31.

⁽²⁾ FROWEIN, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. I, 1887, p. 5.

⁽³⁾ VAN'T HOFF, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XVII, 1895, p. 52.

Dans les Tableaux donnant le résultat de mes observations, φ représente la tension de vapeur de l'acide butyrique n pur, d'après le travail de Schmidt ⁽¹⁾ sur la force élastique des acides gras volatils.

L'approximation obtenue dans mes déterminations est de l'ordre de 1^{mm} d'huile de vaseline, soit 0^{mm},063 de Hg. La température était connue au $\frac{1}{5}$ de degré.

Les mesures faites à 0° n'atteignent que quelques millimètres; elles sont fort délicates, et sont heureusement facilitées par l'emploi de la méthode différentielle.

Les Tableaux suivants et les diagrammes (fig. 9 et 10) représentent le résultat de mes expériences.

Tension de vapeur des mélanges d'acide butyrique

$$n + \text{eau à } 0^{\circ} \quad \left\{ \begin{array}{l} f = 4^{\text{mm}}, 57, \\ \varphi = 0^{\text{mm}}, 12. \end{array} \right.$$

P.	P'.	N.	N'.	$\frac{f-f'}{\text{huile de vaseline.}}$	$f-f'$ (Hg).	f' .
10	90	2,2	97,8	1	0,063	4,50
25	75	6,4	93,6	3	0,193	4,37
35	65	9,6	90,4	6	0,390	4,18
60	40	23,4	76,6	12	0,774	3,79
75	25	38	62	25	1,61	2,96
85	15	52,6	47,4	35,8	2,310	2,26

$$\text{Acide butyrique } n + \text{eau à } 18^{\circ}, 2 \quad \left\{ \begin{array}{l} f = 15^{\text{mm}}, 52, \\ \varphi = 0^{\text{mm}}, 70. \end{array} \right.$$

P.	P'.	N.	N'.	$\frac{f-f'}{\text{huile de vaseline.}}$	$f-f'$ (Hg).	f' .
10	90	2,2	97,8	5	0,322	15,198
25	75	6,4	93,6	12	0,774	14,746
35	65	9,6	90,4	22	1,419	14,101
60	40	23,4	76,6	48	3,096	12,424
75	25	38	62	82	5,28	10,24
85	15	52,6	47,4	67	4,320	9,20

(¹) SCHMIDT, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. VII, 1891, p. 433.

Acide butyrique $n + \text{eau}$ à $+58^{\circ},7$ $\left\{ \begin{array}{l} f = 140^{\text{mm}}, 11, \\ \varphi = 9^{\text{mm}}, 5. \end{array} \right.$

P.	P'.	N.	N'.	$f - f'$ (Hg).	f' .
10	90	2,2	97,8	1,93	142,04
25	75	6,4	93,6	2,90	143,01
35	65	9,6	90,4	0,83	140,94

$f - f'$ (Hg).					
60	40	23,4	76,6	5,16	134,95
75	25	38	62	16,90	123,21
85	15	52,6	47,4	»	»

Résultats généraux.

P.	P'.	N.	N'.	T_0 (°).	$T_{18^{\circ},2}$.	$T_{58^{\circ},7}$.
0	100	0	100	4,57	15,520	140,11
10	90	2,20	97,80	4,50	15,198	142,04
25	75	6,40	93,60	4,37	14,746	143,01
35	65	9,60	90,40	4,18	14,101	140,94
60	40	23,40	76,60	3,79	12,424	134,95
75	25	38,00	62,00	2,96	10,240	123,21
85	15	52,60	47,40	2,26	9,200	»
100	0	100	0	0,12	0,700	9,50

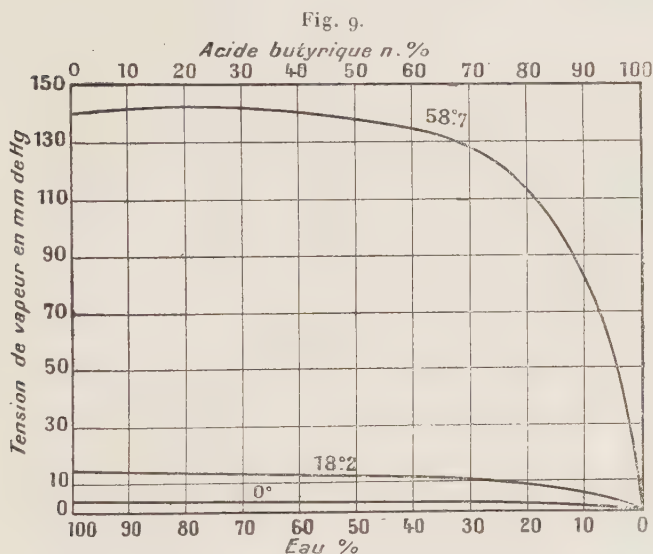
Aux températures de 0° et de $18^{\circ},2$ la tension de vapeur des différents mélanges est constamment inférieure à la tension de vapeur de l'eau pure, supérieure à celle de l'acide gras, et se range à peu près régulièrement entre la valeur de la tension des constituants purs.

A $58^{\circ},7$ les solutions renfermant de 25 à 30 pour 100 d'acide offrent une tension légèrement plus élevée que celle de l'eau pure. Donc, à cette température, la tension de vapeur des différents mélanges présente une valeur maximum peu marquée.

A 0° et $18^{\circ},2$, je n'ai pas observé de valeur maximum.

(¹) T_0 représente la tension de vapeur des constituants purs et des différents mélanges.

On peut expliquer cela de la façon suivante : l'addition d'acide gras à l'eau abaisse progressivement la tension de



Tension de vapeur des mélanges d'eau et d'acide butyrique *n*.

ce dernier liquide. Si, à 58°,7, on observe une augmentation de tension pour certains mélanges, c'est que la force élastique de l'acide gras, à cette température, a une valeur plus grande que celle qui suffit à compenser l'abaissement de la tension de la vapeur d'eau. A 18°,2 et à 0°, la force élastique de l'acide butyrique est insuffisante pour cette compensation, et la tension des mélanges est inférieure à celle de l'eau, supérieure à celle de l'acide pur.

Le maximum de tension de vapeur présenté par les mélanges d'eau et d'acide butyrique *n* est en relation avec la forme particulière de la courbe des points de congélation.

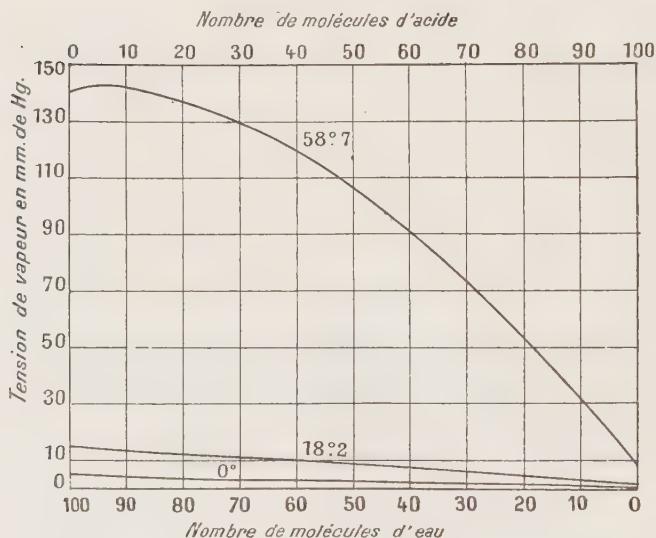
Cette dernière courbe offre les plus grandes analogies avec celles qui caractérisent la solidification des liquides non miscibles en toute proportion.

De même, la courbe des tensions de vapeur se rapproche

de celles présentées par les liquides incomplètement miscibles.

Les mélanges binaires obtenus en employant d'une façon constante un liquide donné, et dans lesquels les termes

Fig. 10.

Tension de vapeur des mélanges d'eau et d'acide butyrique *n*.

successifs d'une série homologue constituent le deuxième liquide, peuvent donner tous les cas présentés dans l'étude des tensions de vapeur de deux liquides volatils.

Notamment, les systèmes formés en prenant l'eau comme premier constituant, et les termes les plus simples de la série des acides gras comme deuxième constituant, fournissent la majeure partie de ces exemples.

A mesure que l'on prend un terme plus élevé dans la série, la solubilité mutuelle de l'eau et des différents acides décroît. L'action réciproque des liquides mélangés s'affaiblit, et, quoique les solutions soient parfaitement homogènes, l'étude de la congélation et l'étude des tensions de vapeur

rapprochent le système eau-acide butyrique n (dernier terme de la série miscible en toute proportion à l'eau) des mélanges se séparant en deux couches (1).

L'étude des tensions de vapeur ne m'a pas permis de mettre en évidence un hydrate d'acide butyrique n . La formation d'un composé défini donne généralement lieu à un abaissement considérable de tension de vapeur, ce qui se traduit, à pression constante, par une élévation considérable du point d'ébullition; or ce sont précisément les phénomènes inverses que l'on observe expérimentalement.

CHAPITRE VII.

Chaleur de dissolution en solution concentrée.

Si les divers acides gras étudiés peuvent donner naissance à un hydrate, on constatera un dégagement notable de chaleur en mélangeant l'eau avec l'un des acides solubles.

Thomsen (2), Favre, Lüdeking (3) ont mesuré, vers 18°, les chaleurs de dilution des différents acides gras.

(1) D'après Konowaloff (*Wied. Ann.*, t. XIV, 1881, p. 31):

1° Les mélanges $H^2O + H - CO^2H$ présentent une tension de vapeur passant par un minimum;

2° Les mélanges $H^2O + CH^3 - CO^2H$ et $H^2O + C^2H^5 - CO^2H$ ont une tension de vapeur intermédiaire entre les tensions de vapeur des constituants purs;

3° Les mélanges $H^2O + C^3H^7 - CO^2H$ possèdent une force élastique maximum;

4° Les mélanges $H^2O + C^4H^9 - CO^2H$ se séparent en deux couches et possèdent entre deux limites de concentration une tension de vapeur supérieure à l'eau constituant le plus volatil.

On remarquera que l'acide formique est le seul composé organique dont les solutions aqueuses présentent une tension minimum. L'alcool de même condensation en carbone (CH^2OH) donne avec l'eau des mélanges dont la force élastique est intermédiaire entre celle des composants.

(2) THOMSEN, *Therm. Untersuch.*, t. IV, 1886.

(3) LÜDEKING, *Wied. Ann.*, t. XXVII, 1886, p. 87.

M. Berthelot ⁽¹⁾, G. Massol ⁽²⁾ ont déterminé la chaleur de dissolution des acides gras en présence d'un grand excès d'eau.

Or, dans la mesure des chaleurs de dissolution, des chaleurs de dilution et des chaleurs d'hydratation que l'on peut en déduire, on admet d'une façon implicite le rôle prépondérant de l'un des liquides, de l'eau dans ce cas. Afin de tenir compte du rôle réciproque joué par les deux liquides dans leur dissolution mutuelle, j'ai mesuré les quantités de chaleur mises en jeu dans l'obtention des mélanges où la proportion de l'un des liquides s'accroît, tandis que la proportion de l'autre diminue d'autant.

L'effet thermique varie suivant les quantités de liquide mises en présence; cet effet peut également changer de signe. Or, dans les relations générales résultant des principes de la Thermodynamique appliqués aux solutions, la quantité de chaleur qui intervient est la chaleur de *dissolution en solution saturée*, et non la chaleur de dissolution obtenue en présence d'un grand excès d'eau, telle qu'on la mesure généralement en Thermochimie.

C'est aussi à une température voisine de la saturation (de la congélation) que l'on devrait mesurer l'effet thermique observé, car on sait que les quantités de chaleur absorbées ou dégagées varient avec la température de l'expérience. J'ai dû, cependant, tenir compte des difficultés expérimentales, et j'ai mesuré les chaleurs de dissolution à des températures variant de 7° à 9° C.

L'appareil dont je me suis servi est le grand calorimètre classique de Berthelot. Les vases calorimétriques employés étaient en verre mince, très légers, d'une capacité variant suivant les quantités de liquide mises en jeu.

⁽¹⁾ BERTHELOT, *Thermochimie : Données numériques*.

⁽²⁾ G. MASSOL, *Thèse de Doctorat*, p. 74.

Les mesures calorimétriques sont d'autant plus exactes que les dimensions du calorimètre sont grandes, ce qui nécessite l'emploi de grandes quantités de liquide. J'ai dû cependant réduire les dimensions du calorimètre afin de n'employer que 50^g à 100^g d'acide gras, à cause de la difficulté que présente l'obtention de quantités notables de ces corps purs et anhydres.

La faible capacité des calorimètres, la nature en verre de leurs parois, les quantités relativement faibles des liquides employés étaient autant de causes capables d'accentuer les erreurs dues au rayonnement; aussi ai-je porté toute mon attention sur cette correction.

Les températures furent mesurées à l'aide d'un couple de thermomètres Baudin au $\frac{1}{50}$.

Le calcul de l'équation calorimétrique exige la connaissance de la chaleur spécifique de la solution. J'ai déterminé cette dernière d'après la somme des chaleurs spécifiques de l'eau et de l'acide employé. On sait cependant, d'après les observations de Marignac, que les mélanges d'eau et d'acide acétique ont une chaleur spécifique légèrement supérieure à la somme des chaleurs spécifiques des composants; il peut y avoir là un léger écart d'expérience que j'ai négligé.

Les déterminations calorimétriques comportent des mesures de poids, de volume, de température, et accessoirement de temps. L'approximation atteinte dans mes expériences est le milligramme pour les mesures de poids, le $\frac{1}{40}$ de centimètre cube pour les mesures de volume, le $\frac{1}{100}$ de degré pour les mesures de température.

Les Tableaux suivants donnent les résultats obtenus pour les différents acides, ainsi que la température d'expérience.

J'ai fait deux séries de déterminations; les nombres des Tableaux appartiennent à la série la plus complète :

P représente le poids d'acide contenu dans 100^g de mélange ;

P', le poids d'eau contenu dans 100^g de mélange ;

N, le nombre de molécules d'acide contenu dans 100^{mol} de mélange ;

N', le nombre de molécules d'eau contenu dans 100^{mol} de mélange ;

n , le nombre de molécules d'eau successivement ajouté à 1^{mol} d'acide ;

n' , le nombre de molécules d'eau uni finalement à 1^{mol} d'acide ;

q , la chaleur successivement dégagée (se rapportant à l'addition de n) ;

q' , la chaleur dégagée par l'union de n' molécules d'eau à 1^{mol} d'acide.

n et n' représentent les concentrations telles que les différents auteurs les ont généralement exprimées dans l'étude des chaleurs d'hydratation ; q et q' sont exprimées en petites calories.

*Chaleurs mises en jeu dans les mélanges
d'acide formique + eau ($t = + 9^{\circ}$).*

P.	P'.	N.	N'.	n .	n' .	q .	q' .
100	0	100	0	0	0	»	»
95	5	89	11	0,135	0,135	+83,10	+ 83,10
90	10	76,5	23,5	0,15	0,28	+94,70	+177,80
85	15	69,5	30,5	0,17	0,45	+75,70	+253,50
80	20	61	39,0	0,21	0,66	+54,20	+307,70
75	25	54	46,0	0,19	0,85	+33,90	+341,60
70	30	47	53,0	0,24	1,10	+ 7,23	+348,83
60	40	37,3	62,7	0,61	1,70	— 3,46	+345,37
50	50	28	72,0	0,85	2,55	— 3,10	+342,27
30	70	14,3	85,7	3,41	5,96	— 3,17	+310,50
15	85	6,4	93,6	8,52	14,48	— 7	+303,50
5	95	2	98,0	34,07	48,55	— 3,20	+300,30
0	100	0	100	»	»	»	»

Acide acétique + eau (t = + 7°, 4).

P.	P'.	N.	N'.	n.	n'.	q.	q'.
100	0	100	0	0	0	"	"
95	7	81,1	18,9	0,25	0,25	-70,0	70
85	15	64,7	35,3	0,33	0,58	-56,3	126,3
80	20	55,3	44,7	0,25	0,83	-17,1	143,4
75	25	48	52	0,28	1,11	-5,6	-149
70	40	41,7	58,3	0,31	1,42	0	-149
63	37	33,4	66,6	0,53	1,95	-18,6	-130,4
55	47	25,4	74,6	1	2,95	-24,4	-106
40	60	16,6	83,4	2,05	5	-32,5	-73,5
30	70	12,7	87,3	1,19	6,19	-80	-13,5
20	80	7,4	92,6	7,14	13,33	-53,5	-67,3
10	90	3,4	96,6	16,67	30	-25	-92,3
5	95	1,5	98,5	33,33	63,33	-15	-107,3
0	100	0	100	"	"	"	"

Acide propionique + eau (t = + 8°).

P.	P'.	N.	N'.	n.	n'.	q.	q'.
100	0	100	0	0	0	"	"
95	5	80,2	19,8	0,216	0,216	334,5	334,5
90	10	70,5	29,5	0,24	0,456	-144,9	479,4
85	15	57,9	42,1	0,48	0,720	67,1	546,5
80	20	49,0	51,0	0,29	1,027	41,6	-588,1
70	30	36,0	64,0	0,691	1,718	39,2	627,3
60	40	26,5	73,5	1,02	2,74	23,8	603,5
50	50	20,0	80,0	1,37	4,11	42	-561,5
30	70	9,4	90,6	5,48	9,59	-133,8	427,7
22	78	6,2	93,8	4,98	14,57	-74,2	-353,5
9,7	90,3	2,3	97,7	23,70	38,27	51,8	301,7
5	95	1,2	98,8	39,84	78,11	-2,6	-299,1
0	100	0	100	"	"	"	"

Acide butyrique n + eau (t = + 9°).

P.	P'.	N.	N'.	n.	n'.	q.	q'.
100	0	100	0	0	0	»	»
95	5	79,5	20,5	0,25	0,25	-238,6	-238,6
90	10	65	35	0,29	0,54	-116	-354,6
85	15	52,6	47,5	0,32	0,86	-68	-422,6
80	20	45	55	0,36	1,22	-38,8	-461,4
75	25	38	62	0,41	1,63	-25,3	-486,7
70	30	32,2	67,8	0,46	2,09	-10,8	-497,5
61,5	38,5	25,2	74,8	0,96	3,05	+ 1,02	-496,48
57	43	22	78	0,62	3,67	+ 20	-476,48
40	60	11,9	88,1	3,66	7,33	+174,00	-402,48
20	80	5,3	94,7	12,22	19,55	+105,7	-296,7
10	90	2,2	97,8	24,45	44	+ 80	-216,78
5	95	1,06	98,94	49	93	+ 31,80	-174,98
0	100	0	100	»	»	»	»

Les parties en pointillé se rapportent aux mélanges renfermant de 95 à 100 pour 100 d'acide, mélanges non étudiés expérimentalement.

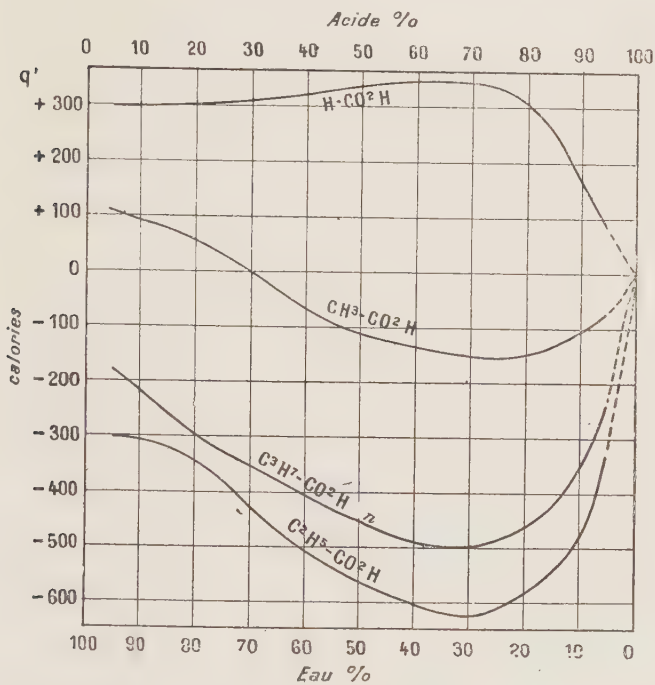
L'examen des Tableaux montre tout d'abord que l'*acide formique* se différencie nettement des autres acides gras.

Aux environs de 9°, les mélanges renfermant de 100 à 70 pour 100 d'acide offrent un dégagement de chaleur. Les valeurs de q montrent que ce dégagement atteint un maximum pour une concentration de 90 pour 100 d'acide, puis tend vers 0 ; et pour les mélanges renfermant 60 pour 100 d'acide, on remarque une absorption de chaleur. La quantité de chaleur absorbée passe elle-même par une valeur maximum ; la solution renferme alors 30 pour 100 d'acide, et finalement, pour les solutions renfermant moins de 5 pour 100 d'acide gras, l'absorption est presque nulle ($-3^{\text{cal}}, 2$).

Le graphique (*fig. 11*) obtenu en portant en abscisses les valeurs de P , et en ordonnées les valeurs de q' , permet

de suivre la variation de la quantité totale des chaleurs mises en jeu à mesure que diminue la teneur en acide, tandis qu'augmente la concentration en eau. On observe

Fig. 11.

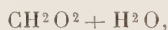


Chaleurs mises en jeu dans les mélanges d'eau et d'acides gras.

que la formation des divers mélanges d'eau et d'acide formique donne toujours lieu à un dégagement de chaleur. La chaleur dégagée par la formation des mélanges riches en acide compense largement la chaleur absorbée par la formation des mélanges riches en eau.

La courbe atteint une valeur maximum pour le mélange renfermant environ 70 pour 100 d'acide formique, puis elle redescend lentement pour devenir sensiblement parallèle à la ligne des abscisses. La composition du mélange,

à ce point maximum, est très voisine de celle correspondant au monohydrate



formule exigeant 71,84 pour 100 d'acide gras.

Cependant j'ai montré que l'étude de plusieurs autres propriétés physiques ne permettait pas de conclure à l'existence du monohydrate d'acide formique.

Les résultats se rapportant à l'*acide acétique* sont très différents de ceux qui précèdent; ils montrent que les valeurs de q , d'abord négatives pour les mélanges les plus riches en acide, tendent vers zéro. Les solutions contenant 7 pour 100 environ d'acide gras, ne présentent aucun effet thermique, et les mélanges moins riches en acide se forment avec dégagement de chaleur. La valeur de q s'accroît, atteint un maximum pour la concentration de 30 pour 100 d'acide, puis diminue pour des teneurs plus faibles, tout en restant cependant positive, même pour les solutions les plus riches en eau.

La courbe du graphique (*fig. 11*) concernant l'acide acétique, et construite avec les valeurs de q' , montre la variation des chaleurs totales mises en jeu, en fonction de la composition.

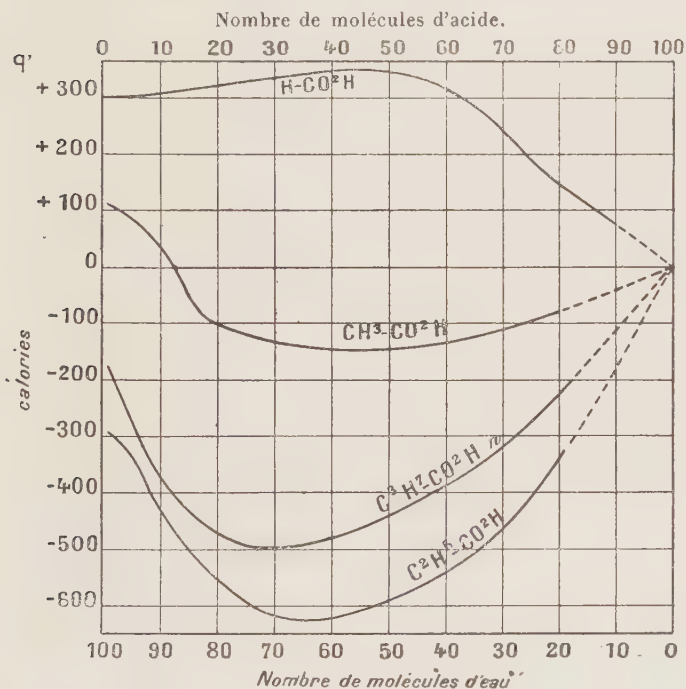
Aux environs de 7°,4, les mélanges riches en acide absorbent de la chaleur. Cette absorption passe par un maximum pour les mélanges renfermant 70 pour 100 d'acide environ; elle tend ensuite à diminuer, et la chaleur mise en jeu est nulle pour les mélanges renfermant 33 pour 100 d'acide gras. Les solutions moins riches donnent enfin lieu à un dégagement de chaleur. Cette partie de la courbe tend vers un point maximum, qui serait atteint dans le cas de mélanges infiniment riches en eau.

Dans cette courbe, rien ne permet de conclure à une combinaison entre l'eau et l'acide acétique.

Les résultats se rapportant à l'*acide propionique* sont analogues à ceux de l'acide acétique.

La courbe du graphique (*fig. 11*) se rapportant à l'acide propionique présente la même allure que celle de l'acide acétique ; elle en diffère surtout par la valeur absolue des quantités de chaleur mises en jeu, et par le fait qu'à la température de mes expériences, elle reste constamment dans la région des chaleurs absorbées. Aucun hydrate n'est décelé par l'examen de cette courbe.

Fig. 12.



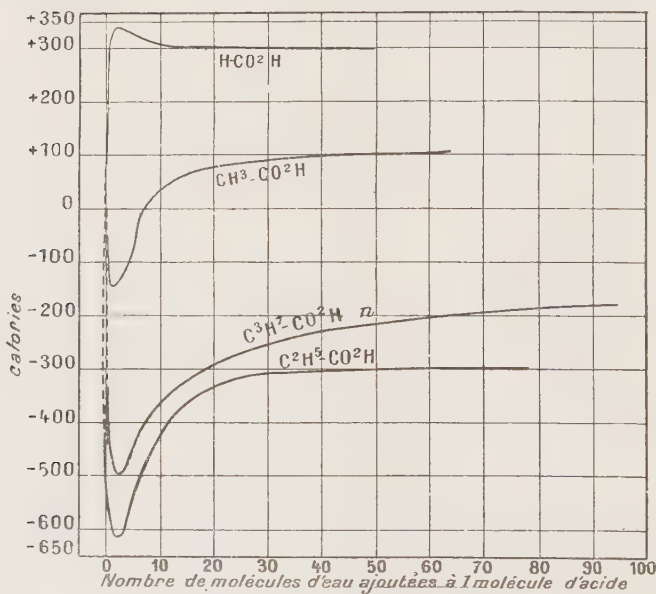
Chaleurs mises en jeu dans les mélanges d'eau et d'acides gras.

Les valeurs de q' pour l'*acide butyrique* n prêtent aux mêmes remarques que précédemment. La formation de mélanges riches en acide gras absorbe de la chaleur.

La courbe représentant les variations de q' reste également dans la région des chaleurs absorbées. L'étude de cette courbe ne décèle aucun hydrate d'acide butyrique.

La courbe de l'acide formique exceptée, les trois autres offrent de grandes analogies; elles ne se rangent pas dans l'ordre des poids moléculaires, ainsi que l'a trouvé Lüdeking pour les chaleurs de dilution à 18° C.

Fig. 13.



Chaleur d'hydratation des quatre premiers acides gras normaux.

Les abscisses du graphique (*fig. 12*) sont exprimées par le rapport $100 \frac{N}{N' + N}$ du nombre de molécules d'acide au nombre total des molécules du mélange. Les courbes obtenues sont analogues à celles du graphique (*fig. 11*).

La figure 13 représente la variation de q' quand on porte en abscisses les différentes valeurs de n' , c'est-à-dire le nombre de molécules d'eau uni à une molécule d'acide.

C'est la méthode généralement employée pour rechercher les hydrates par les chaleurs d'hydratation.

Les courbes sont différentes des précédentes ; cela provient du rôle particulier attribué à l'eau. Elles prêtent d'ailleurs aux mêmes interprétations, si l'on néglige les petites irrégularités dont l'ordre de grandeur est celui des écarts d'expériences.

L'étude des chaleurs de dissolution en solution concentrée différencie donc nettement l'acide formique de ses homologues supérieurs. Cet acide est le seul à présenter un dégagement de chaleur maximum pour une composition voisine de $\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Si d'autres propriétés physiques indépendantes conduisaient au même résultat, l'existence d'un pareil hydrate serait des plus probables. Je n'ai pu l'isoler ni le déceler à l'état solide, et d'autres auteurs ont montré que cet hydrate n'existait pas à l'état liquide.

L'absorption de chaleur constatée en ajoutant une faible quantité d'eau aux acides gras purs homologues de l'acide formique est le signe évident d'une action réciproque. Faut-il conclure à une combinaison endothermique ? Je ne le pense pas. On doit, dès lors, faire intervenir une hypothèse sur la constitution moléculaire des liquides mis en présence, et admettre que l'absorption de chaleur provient d'une simplification des molécules d'eau et des acides liquides. Quant à l'acide formique, on devra le considérer comme moins polymérisé que ses homologues supérieurs, et possédant pour l'eau une affinité beaucoup plus grande que celle des acides gras plus condensés en carbone.

DEUXIÈME PARTIE.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES. LOIS DE LA THERMODYNAMIQUE
APPLIQUÉES AUX SOLUTIONS CONCENTRÉES.

L'étude de la congélation des mélanges d'eau et d'acide gras, rapprochée de celle des chaleurs de dissolution en solution concentrée, m'a permis d'étendre aux mélanges étudiés la relation Le Chatelier-Van't Hoff résultant de l'application des lois de la Thermodynamique aux solutions

$$(1) \quad i \frac{dC}{C} - 500 L \frac{dT}{T^2} = 0,$$

où C exprime la concentration;

L, la chaleur de dissolution en solution presque saturée en grandes calories;

T, la température absolue;

i, l'état moléculaire des corps dissous.

Cette équation montre que le coefficient de solubilité ne dépend que de la chaleur mise en jeu dans la dissolution de la substance en solution presque saturée; elle se vérifie très bien dans le cas de corps peu solubles.

Dans le cas des solutions très diluées et très concentrées de liquides miscibles en toute proportion, la formule s'applique également, à condition cependant d'exprimer la solubilité par le nombre de molécules du corps à saturation contenu dans 100^{mol} de mélange, et de ne s'adresser qu'aux substances dont les solutions possèdent une tension de vapeur obéissant aux lois expérimentales de Wülner-

Raoult. Ces corps, appelés *normaux* par Ramsay, ou bien encore *monomoléculaires* par H. Crompton⁽¹⁾, présentent un poids moléculaire constant, quelle que soit la propriété physique ou chimique employée pour le déterminer.

On sait, depuis longtemps, que l'eau et les acides gras constituant les mélanges que j'ai étudiés ne se rangent pas dans la classe des corps à molécule normale. Le terme i de la formule (1) présente ici une importance particulière si l'on veut que la relation exprime tous les faits d'expérience.

La relation (1), éprouvée maintes fois, a permis, notamment dans le cas des solutions aqueuses étendues de sels minéraux, de calculer la valeur du terme i , valeur qui est très rapprochée de celle que l'on peut obtenir d'une façon indépendante par des mesures cryoscopiques, tonométriques, ou par la conductibilité électrique.

Ce terme i est capable de donner quelques indications sur l'état moléculaire d'une substance dissoute dans un solvant donné. Égal à l'unité, dans le cas de solution de corps normaux, il est plus grand que l'unité dans le cas de solution aqueuse de sels minéraux; il se montre plus petit que 1 dans le cas des solutions saturées d'acides gras.

Voici, comme exemple, une application de la formule au calcul de i , dans le cas de solutions saturées d'acide acétique.

La relation employée sera

$$(2) \quad i \frac{dC}{C} - 0,5 L \frac{dT}{T^2} = 0,$$

où C est la concentration exprimée par le nombre de molécules du corps à saturation contenu dans 100^{mol} de mélange;

(1) H. CROMPTON, *J. chem. Soc. Lond.*, t. LXXI, 2, 1897, p. 925.

L, la chaleur de dissolution en petites calories de 1^{mol} du corps solide, en solution presque saturée;

T, la température absolue;

0,5 exprime le rapport $\frac{E}{R}$, où E est l'équivalent mécanique de la chaleur, et R la constante des gaz parfaits.

La courbe des points de congélation donne la solubilité de l'acide acétique dans l'eau, aux diverses températures comprises entre $+16^{\circ},68$ et -27° . Connaissant ainsi la concentration, on peut calculer la chaleur de dissolution d'une molécule chimique (p.m. = 60), et la comparer à celle obtenue expérimentalement dans l'étude des chaleurs de dissolution.

D'après les Tableaux de la page 26, la solution renfermant 90,34 pour 100 d'acide (soit $0^{\text{mol}},718$) se congèle à $+3^{\circ},11$; celle renfermant 97,01 pour 100 (soit $0^{\text{mol}},908$) se congèle à $+11^{\circ},96$.

On a donc

$$dC = 0,188,$$

$$dT = 8^{\circ},85,$$

$$C = 0,812,$$

$$T = 277^{\circ},42,$$

d'où

$$(4) \quad \frac{L}{i} = \frac{0,188 \times \frac{277,42^2}{8,85 \times 0,812 \times 0,5}}{277,42} = 4026^{\text{cal}},9.$$

J'ai trouvé expérimentalement que le mélange de 93^{g} d'acide avec 7^{g} d'eau absorbe à 7° C. — 70^{cal} (p. 67); 1^{mol} (60^{g}) absorbera, dans ces conditions, — 45^{cal} . D'autre part, la fusion de 1^{mol} d'acide acétique absorbe — 2760^{cal} et la chaleur absorbée par la dissolution de 1^{mol} d'acide (60^{g}) à 7° sera

$$L = 2760^{\text{cal}} + 45^{\text{cal}},4 = 2805^{\text{cal}}.$$

On voit que la chaleur moléculaire de dissolution déterminée par l'expérience est plus faible que celle calculée à l'aide de la formule.

En portant dans (4) la valeur 2805^{cal} , on aura

$$i = \frac{2805}{4026,9} = 0,7.$$

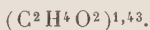
Le poids moléculaire 60, introduit dans l'équation est donc trop faible; la valeur à faire intervenir pour mettre d'accord les faits expérimentaux et la relation théorique eût été

$$M \propto \frac{1}{i},$$

soit

$$M \propto 1,43.$$

L'acide acétique, aux environs de son point de fusion, est polymérisé en solution aqueuse. Sa molécule, dans ce cas, devient



Ce résultat concorde avec ce que l'on sait déjà sur la complexité moléculaire de cet acide.

Quant à la signification du facteur i de la formule de M. Le Chatelier-Van't Hoff, elle dépend des hypothèses que l'on peut faire sur la constitution des solutions.

D'après S. Arrhénius ⁽¹⁾, i représente le *degré d'ionisation* des solutions bonnes conductrices de l'électricité; c'est une des hypothèses de la théorie bien connue des *ions*.

Pour H. Crompton ⁽²⁾, i représente une relation complexe entre les divers états moléculaires du dissolvant considéré, soit à l'état de vapeur, soit à l'état liquide, soit encore à l'état dissous. Si, d'après cet auteur, on désigne par

x le taux des molécules associées à l'état liquide,

a le taux des molécules associées à l'état vapeur,

x_1 le taux des molécules associées dans la dissolution,

⁽¹⁾ S. ARRHÉNIUS, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. I, 1887, p. 631-648.

⁽²⁾ H. CROMPTON, *J. chem. Soc. Lond.*, t. LXXI, 2, 1897.

on a

$$i = \frac{x}{ax_1}.$$

La loi de Mariotte-Gay-Lussac, étendue aux dissolutions, devra être modifiée avant d'être introduite dans la relation de Clapeyron-Carnot; elle deviendra

$$PV = iRT.$$

Le terme i permettra de classer les solutions en trois groupes :

1° $i < 1$. — Le corps dissous possède un poids moléculaire plus élevé que celui correspondant à 22¹, 32. C'est ce que l'on traduit en disant que la substance a un *pouvoir associant*, possède une *molécule polymérisée*.

2° $i = 1$. — La molécule est dite *normale*. C'est le cas des *non-électrolytes*.

3° $i > 1$. — Le corps dissous nous offre une molécule plus simple que celle prévue par les transformations chimiques. La substance est dite alors *ionisée* ou encore *monomoléculaire*.

Une même substance peut, d'ailleurs, présenter les différents cas cités plus haut.

D'après les observations de Raoult, les solutions aqueuses renfermant moins de 5 pour 100 d'acide acétique offrent pour i une valeur supérieure à l'unité.

Les recherches de Ponsot (1) montrent que la valeur de i devient de plus en plus faible quand la concentration augmente, la molécule devenant de plus en plus complexe.

J'ai trouvé que dans la solution saturée à + 4° la valeur de i égale 0,70.

Ainsi donc, en solution aqueuse très diluée, l'acide acétique sera dit *ionisé*. En solution moyennement con-

(1) PONSOT, *Thèse de Doctorat ès sciences*, 1896, p. 106.

centrée, l'acide est un corps *normal*; enfin, en solution saturée, l'acide offre une *molécule polymérisée*.

Le taux de polymérisation 1,43, trouvé précédemment, peut être comparé aux résultats obtenus par Ramsay et Schields (1) dans le cas de l'acide acétique liquide, et par Ramsay et Young (2) dans le cas de la vapeur saturée de cet acide.

Le Tableau suivant réunit ces diverses données.

Complexité moléculaire de l'acide acétique.

État physique.	Tem- pérature.	État moléculaire.	Observateurs.
Liquide.....	+ 20 ⁰	$60 \times 2,13$	Ramsay et Schields
»	+ 60	$60 \times 1,99$	Id.
»	+ 100	$60 \times 1,86$	Id.
Vapeur saturée..	+ 118	$60 \times 1,64$	Ramsay et Young
Solution saturée.	+ 4	$60 \times 1,43$	Faucon

CONCLUSIONS ET RÉSUMÉ.

Après avoir rappelé l'importance que présente, au point de vue des doctrines chimiques, l'existence des hydrates d'acides gras monoacides, et, notamment, celle du monohydrate, j'ai montré que les courbes représentant la variation de quelques propriétés physiques en fonction de la concentration ont été interprétées de façons très diverses.

J'ai fait de nouvelles recherches sur les mélanges en toute proportion d'eau avec les acides formique, acétique, propionique, butyrique normal et isobutyrique.

Les Tableaux suivants résument, pour chaque acide, les mesures faites antérieurement et celles résultant de mes déterminations :

(1) RAMSAY et SCHIELDS, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XII, p. 433; *Rev. gén. des Sciences*, 1894, p. 185.

(2) RAMSAY et YOUNG, *J. chem. Soc. Lond.*, octobre 1886.

Acide formique (p. m. = 46).

Propriétés physiques et températures d'observation (C).	Poids d'acide pour 100 de mélange.	Molécules d'eau unies à 1 molécule d'acide.	Auteurs.
Ebullition, maximum à 107°, 1.....	77,5	0,75	Roscoé
Concentration en présence de déshydratants, maximum	63	1,50	Lorin
Chaleur spécifique (18°), maxima..	83 et 40	0,50 et 4	Lüdeking
Densité (18°-25°)	»	»	Charpy-Drücker
Indice de réfraction $\lambda = A$, 20°.	»	»	Landolt
Conductibilité électrique (18°), maximum.....	31	6,1	Whetham
Viscosité (20°), minimum.....	»	»	Tsakalotos
Congélation — 48°, point anguleux.	69,1	1,14	Faucon
Réchauffement.....	»	»	Faucon
Chaleur de dissolution en solution concentrée (9°) maximum.....	70	1,10	Faucon

Acide acétique (p. m. = 60).

Propriétés physiques et températures d'observation (C).	Poids d'acide pour 100 de mélange.	Molécules d'eau unies à 1 molécule d'acide.	Auteurs.
Ébullition.....	»	»	Roscoé
Chaleur spécifique (18°), maxima..	86 et 43	0,5 et 4	Lüdeking
Densité (20°), maximum.....	79	0,93	Oudemans
Indice de réfraction, $\lambda = D$, 16°, maximum	50	3	H. Deville
Conductibilité électrique (18°), maximum.....	19	13	Whetham
Viscosité (20°), maximum.....	78	0,97	Tsakalotos
Congélation — 27°.....	58,1	2,40	Faucon
Réchauffement.....	»	»	Faucon
Chaleur de dissolution en solution concentrée (7°, 4) minimum.....	73	1,3	Faucon

Acide propionique (p. m. = 74).

Propriétés physiques et températures d'observation (C).	Poids d'acide pour 100 de mélange.	Molécules d'eau unies à 1 molécule d'acide.	Auteurs.
Chaleur spécifique (18°), maxima ..	65 et 48	2 et 5	Lüdeking
Densité (25°), maximum.....	50	4,11	Drucker
Indice de réfraction, $\lambda = A$, 20°, maximum.....	79,5	1	Landolt
Viscosité (20°), maximum.....	81	1,2	Tsakalotos
Congélation —24°,9, point anguleux.	87,6	0,58	Faucon
Réchauffement.....	»	»	Faucon
Chaleur de dissolution en solution concentrée (8°), minimum.....	70	1,72	Faucon

Acide butyrique normal (p. m. = 88).

Propriétés physiques et températures d'observation (C).	Poids d'acide pour 100 de mélange.	Molécules d'eau unies à 1 molécule d'acide.	Auteurs.
Ébullition, minimum à 99°,5.....	25	15	Konowaloff
Tension de vapeur (58°,7), maximum.	25	15	Faucon
Chaleur spécifique (18°), maximum.	71 et 50	2 et 5	Lüdeking
Densité (25°), maximum.....	25	15	Drücker
Indice de réfraction, $\lambda = A$, 20°, maximum.....	83	1	Verschaffelt
Viscosité (20°), maximum.....	70	2,09	Tsakalatos
Congélation —13°,4, point anguleux.	87,62	0,70	Faucon
Réchauffement.....	»	»	Faucon
Examen microscopique.....	»	»	Faucon
Chaleur de dissolution en solution concentrée (9°), minimum.....	67	2,2	Faucon

Les conclusions que l'on peut déduire de ce travail sont les suivantes :

1° L'examen des courbes de fusibilité et des courbes de réchauffement ne m'a pas permis de conclure à l'existence d'hydrate solide d'acide gras. L'examen microscopique a montré que la glace et l'acide gras pur sont les seuls solides qui se séparent des mélanges par refroidissement.

2° L'emploi du microscope m'a permis de constater qu'entre certaines limites de concentration, si l'on favorise la surfusion, les mélanges d'eau et d'acide butyrique n perdent leur homogénéité.

D'autre part, l'étude de la solubilité réciproque de l'eau et des deux acides butyriques m'a permis de mettre en évidence l'influence que peut avoir la température critique de solubilité sur la courbe des points de congélation.

L'étude de la tension de vapeur, à température relativement basse, des mélanges d'eau et d'acide butyrique n montre l'influence que possède la condensation en carbone de l'acide gras sur la tension de la vapeur mixte issue des mélanges liquides.

En étudiant la chaleur de dissolution en solution concentrée, j'ai trouvé que de tous les acides étudiés, seul, l'acide formique dégage de la chaleur quand on ajoute de l'eau à un grand excès d'acide. Les autres acides gras présentent, dans ce cas, une absorption de chaleur notable.

Ces recherches montrent qu'en s'adressant aux divers mélanges binaires formés par l'eau avec les différents acides étudiés, on peut obtenir des courbes intermédiaires entre les diagrammes qui caractérisent les mélanges de deux liquides miscibles en toute proportion, et les diagrammes qui caractérisent les mélanges de deux liquides incomplètement miscibles.

En appliquant les principes de la Thermodynamique

aux solutions, j'ai pu déterminer la valeur du poids moléculaire de l'acide acétique en solution saturée.

Enfin, mes recherches m'ont permis incidemment :

α . D'étendre la méthode de dosage de Rüdorff aux divers acides gras solubles;

β . De montrer que l'opalescence critique est un phénomène purement optique.

Vu et approuvé :

Paris, le 3 novembre 1909.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 3 novembre 1909.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



BIBLIOGRAPHIE.

- ALEXEJEFF, *Wied. Ann.*, t. XXVIII, 1886, p. 305 et 332.
- ATEN, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. LIV, 1906, p. 124.
- ARRHÉNÍUS, *Discussion sur la théorie des solutions* (*Chem. News*, 1891).
- ARRHÉNÍUS, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. I, 1887, p. 631-648.
- ARRHÉNÍUS, *Les théories chimiques*, 2^e édition, 1909, p. 19.
- BINEAU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XVIII, 1846, p. 229.
- BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. I, 1864, p. 386.
- BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. I, II : Données numériques.
- LE BLANC, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. IV, 1889, p. 553.
- BUCHNER, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. LIV, 1906, p. 670.
- BUCKREMER, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. VI, 1892, p. 172.
- CAHOURS, *Comptes rendus*, t. XX, 1844, p. 51.
- H. LE CHATELIER, *Recherches sur les équilibres chimiques*, Dunod, Paris, 1888.
- H. LE CHATELIER, *Comptes rendus*, t. C, 1885, p. 50.
- H. LE CHATELIER, *Comptes rendus*, t. CXVIII, 1894, p. 638.
- H. LE CHATELIER, *Comptes rendus*, t. CXXIV, 1897, p. 1091.
- CHARPY, *Recherches sur les solutions* (*Thèse de Doctorat*, Paris, 1892).
- DE COPPET, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XVI, 1899, p. 275.
- CROMPTON, *J. chem. Soc. Lond.*, t. LXXI-2, 1897, p. 925.
- DAMIEN, *Ann. sc. de l'Éc. Norm. sup.*, 2^e série, t. X, 1881, p. 233.
- DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. V, 1842, p. 129.
- DOERINKEL, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XLVIII, 1906, p. 184.
- DRÜCKER, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. LII, 1905, p. 641.
- DUMAS, *in* GRIMAUD.
- DUFOUR, *Bull. de la Soc. vaudoise*, 1860.
- FAUCON, *Comptes rendus*, t. CXLVI, mars 1908.
- FAUCON, *Comptes rendus*, t. CXLVIII, janvier, mai 1909.
- FLASCHNER, *J. chem. Soc. Lond.*, t. XCV, 1909, p. 680.
- FLAWITZKY, *J. Soc. phys. chim. russe*, t. XXVIII, 1896, p. 424.

- FRIEDLANDER, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XXXVIII, 1901, p. 385-400.
- FROWEIN, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. I, 1887, p. 5.
- GIBBS, *Équilibre des systèmes chimiques* (traduction par H. LE CHATELIER). Carré et Naud, Paris, 1899.
- GRAN, *Comptes rendus*, t. CXLVI, 29 juin 1908.
- GRIMAU, *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. XVIII, 1872, p. 535.
- GRIMAU, *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. XIX, 1873, p. 393.
- GUILLET, *Études théoriques des alliages métalliques*. Dunod, 1904.
- GUTHRIE, *Phil. Mag.*, 4^e série, t. XLIX, 1875; 5^e série, t. I et II, 1876; t. XVII et XVIII, 1884.
- GWYER, *Am. chem. J.*, t. XLIX, 1906, p. 311.
- HALLWACHS, *Wied. Ann.*, t. XLVII, 1892, p. 380.
- HARTWIG, *Wied. Ann.*, t. XLVIII, 1893, p. 33.
- HOEK et OUDEMANS, *Recherches de l'Observatoire d'Utrecht*, 1864.
- HOW, *J. chem. Soc. Lond.*, t. V, p. 1.
- HUDSON, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XLIX, 1906, p. 311.
- F. KOHLRAUSCH, *Ann. d. Phys.*, 3^e série, t. XXVI, 1885, p. 161.
- KONOWALOFF, *Wied. Ann.*, t. XIV, 1881, p. 50.
- KONOWALOFF, *Drude Ann.*, t. X, 1903, p. 360.
- KREMANN, *Mon. f. Chem.*, t. XXV, 1904, p. 1215.
- KREMANN, *Mon. f. Chem.*, t. XXVIII, 1907, p. 896.
- VAN LAAR, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. LXIII, 1908, p. 216.
- VAN LAAR, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. LXIV, 1908, p. 273.
- LANDOLT, *Pogg. Ann.*, t. CXVII, 1862, p. 353.
- LIEBIG, in GRIMAU.
- LORIN, *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. V, 1866, p. 11.
- LÜDEKING, *Wied. Ann.*, t. XXVII, 1886, p. 80.
- MARIGNAC, in BERTHELOT, *Méc. chim.*, t. I, p. 498.
- MASSOL, *Thèse de Doctorat*, Paris.
- MASSOL et FAUCON, *Comptes rendus*, t. CXLIX, 1909, p. 345.
- MELSENS, *Comptes rendus*, t. XIX, p. 611.
- MENDELEEFF, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. I, 1887, p. 275.
- NICKLÈS, *J. de Ph.*, 3^e série, t. XXXIII, 1878, p. 351.
- NOACK, *Wied. Ann.*, t. XXVIII, 1886, p. 666.
- NOVAK, *Phil. Mag.*, 5^e série, t. XLIV, 1897, p. 9.
- OTTEN, *Conductibilité électrique des acides gras*. Dissertation. Munich, 1887.
- OUDEMANS, *Sur la densité des mélanges d'eau et d'acide acétique*. Bonn, 1866.

- PATERNO et MONTÈMARTINI, *Ac. dei Lincei*, t. III, 1894, p. 215.
 PHILIP, *J. chem. Soc. Lond.*, t. LXXXIII, 1903, p. 821.
 PICKERING, *Sur la nature des solutions* (*J. chem. Soc. Lond.*, t. LVII, 1890, p. 64; t. LXIII, 1893, p. 1002).
 PISSARJEWSKY et KARP, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. LXIII, 1908, p. 257.
 PONSOT, *Thèse de Doctorat*. Paris, 1896.
 RAMSAY et SCHIELDS, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XII, p. 433; *Rev. gén. des Sciences*, t. XXIII.
 RAMSAY et YOUNG, *J. chem. Soc. Lond.*, octobre 1886.
 RAOUlt, *Cryoscopie* (*Col. Scientia*), p. 97.
 RICHARDSON et ALLAIRE, *Am. chem. J.*, t. XIX, 1897, p. 149.
 ROLOFF, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XVIII, 1895, p. 582.
 ROOZEBOOM, *Équilibre dans les solutions aqueuses* (*Arch. néerl. des Sciences*, t. XXIII, 1889).
 ROOZEBOOM, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. IV, 1889, p. 31.
 ROOZEBOOM, *Rec. des tr. chim. des Pays-Bas*, t. VIII, 1889, p. 2.
 ROSCOÉ, *Liebig. Ann.*, t. CXXV, 1863, p. 320.
 ROSCOÉ et DITTMAR, *Liebig's Ann.*, t. CXII, 1859, p. 327.
 ROTHMUND, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XXVI, 1898, p. 455.
 ROTHMUND, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. LXIV, 1908, p. 54.
 RÜDORFF, *Pogg. Ann.*, t. CXL, 1870, p. 145; t. CXLV, 1872, p. 606.
 SAPOSCHNIKOFF, *J. Soc. phys. chim. russe*, t. XXV, 1893, p. 626.
 SAPOSCHNIKOFF, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XLIX, 1904, p. 688.
 SCHMIDT, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. LVIII, 1907, p. 667.
 TAMMANN, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. LXIII, 1908, p. 129.
 THOMSEN, *Thermo., Untersuch.*, t. IV, 1886.
 TSAKALOTOS, *Comptes rendus*, t. CXLVI, juin 1908.
 VAN'T HOFF, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XVII, 1895, p. 52.
 VAN'T HOFF, *Mémoires de l'Académie de Stockholm*, 1885.
 VERSCHAFFELT, *Bull. Ac. Sc. de Bruxelles*, 3^e série, t. XXVII, 1894, p. 69.
 WILKETHAM, *Phil. Mag.*, 5^e série, t. XLIV, 1897, p. 1 à 9.
 WRIGHT, *in* GUILLET, p. 34.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Physique. — Propriétés physiques des acides gras purs.

Vu et approuvé :

Paris, le 3 novembre 1909.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 3 novembre 1909.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

44356

Quai des Grands-Augustins, 55.
